

Hydrogeologisch - hydrochemische Untersuchungen der
Grundwasserveränderungen durch landwirtschaftliche
Nutzung im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Mussum der
Stadtwerke Bocholt GmbH (Westf.)

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt bei der
Abteilung Geowissenschaften der Ruhr - Universität Bochum

von
Dipl.-Geol. Gerhard Bundermann
433 Mülheim a. d. Ruhr

Bochum, im November 1978

1979
=

Hydrogeologisch - hydrochemische Untersuchungen der
Grundwasserveränderungen durch landwirtschaftliche
Nutzung im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Mussum der
Stadtwerke Bocholt GmbH (Westf.)

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt bei der
Abteilung Geowissenschaften der Ruhr - Universität Bochum



von

Dipl.-Geol. Gerhard Bundermann

433 Mülheim a. d. Ruhr

Bochum, im November 1978

Hydrographische - hydrographische Untersuchungen der
Gewässerzustände im Jahre 1911
Auftrag im Auftrag der Gewässerbehörde
Zusammenfassung der Ergebnisse

Einleitung
Die Gewässer der Provinz
Zusammenfassung der Ergebnisse

Vorgelegt von der
Gewässerbehörde der Provinz - (Anhang) der Provinz



von
Hr. Dr. J. J. H. van der
Hr. Dr. J. J. H. van der

Leiden, im November 1911

Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit dem aus hygienischen Gründen für Trinkwasser in der BRD festgelegten Grenzwert von 90mg NO_3^- im Liter treten in jüngster Zeit in zunehmendem Maße Probleme bei öffentlichen und privaten Wasserversorgungsunternehmen wegen hoher und steigender Nitratgehalte im Förderwasser auf.

Am ausgewählten Beispiel des Wasserwerkes Mussum der Stadtwerke Bocholt GmbH (Westf.) (NO_3^- - Gehalt im März 1970: 130mg/l) wurden spezielle hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen bei neuartiger Probenahme im Gelände durchgeführt, die Aufschluß über Herkunft, Verteilung und Verbleib von NO_3^- im Grundwasserleiter und die davon abhängenden Veränderungen der allgemeinen Grundwasserchemie geben sollten.

Mehrere Faktoren treffen dort in ungünstiger Weise zusammen:

Leichte und gut wasserdurchlässige Böden im Bereich der nördlichen Niederrheinischen Bucht fördern einerseits die Grundwasserneubildung und bieten damit einen optimalen Wasserwerksstandort, begünstigen aber andererseits einen verstärkten Nährstoffaustrag aus landwirtschaftlich genutzten Flächen des Einzugsgebietes ins oberflächennah anstehende Grundwasser.

Bei wachsenden Ertragsanforderungen an den Boden und steigendem Mineraldüngereinsatz im Rahmen moderner, landwirtschaftlicher Betriebsverhältnisse weisen Grünland (Wiese, Weide), normal genutztes Ackerland (Getreide mit Zwischenfruchtanbau) und intensiv genutztes Ackerland (Feldgemüseanbau) einen in dieser Reihenfolge zunehmenden Nährstoffaustrag in das Grundwasser auf, der für die langfristige Veränderung der Grundwasserqualität ursächlich ist.

Es wurde beobachtet, daß

1. der NO_3^- - Austrag bei hohem Anteil normal genutzter Ackerflächen bereits zu einer Überschreitung des Nitratgrenzwertes im Grundwasser führen kann, daß aber besonders die landwirtschaftlich intensiv genutzten Flächen nahe der Fassungsanlage eine ernstzunehmende Gefahr für das Wasserwerk darstellen,
2. sich ein bedeutendes Selbstreinigungsvermögen in Form des mikrobiellen Nitrat-abbaus innerhalb des Grundwasserleiters abzeichnet, dessen Ergebnis eine durchschnittliche Verringerung der NO_3^- - Gehalte um 40 bis 60% in Abhängigkeit von der Verweildauer des Wassers im Aquifer bedeutet. Dabei spielt die Hydromechanik eine bedeutende Rolle. Als Hauptreaktionsprodukt tritt dabei wahrscheinlich N_2 - Gas auf. Der natürliche Nitratabbau vermindert den Sauerstoffgehalt und die organische Substanz im Wasser, die bei diesem Vorgang verbraucht werden. Die dadurch hervorgerufenen Änderungen bei pH und E_h beeinflussen in erster Linie

das Kalk - Kohlensäuregleichgewicht und bewirken u. a., daß produziertes CO_2 im schwach alkalischen Milieu zur Bildung von HCO_3^- - Ionen mit Fällung von CaCO_3 führt,

3. zwischen Kalium und Natrium ein Ionenaustausch an Tonmineralen und organischen Substanzen stattfindet. Der Vielzahl hydrochemisch veränderlicher Größen stehen die beständigen Ionen SO_4^{--} , Cl^- und Mg^{++} gegenüber, deren Verteilung innerhalb des Mussumer Grundwasserleiters als konstant angesehen werden muß.

Insgesamt ergibt sich aus diesen Untersuchungen die Erkenntnis, daß NO_3^- - Abbau im Grundwasserleiter unter natürlichen Verhältnissen möglich ist, aber bei ungünstigen hydraulischen Voraussetzungen keinen ausreichenden Schutz vor zu hohen Nitratkonzentrationen im Trinkwasser bietet.

Es erscheint daher dringend erforderlich, die derzeit geltenden Begrenzungen für die landwirtschaftliche Nutzung im Einzugsgebiet von Wasserwerken enger zu fassen und die entsprechenden Richtlinien neu zu formulieren, um möglichen Konflikten zwischen der Landwirtschaft einerseits und den Trinkwasserversorgungsunternehmen andererseits vorzubeugen.

3. Hydrochemische Überlegungen	31
3.1. Stellungswesen von Grundwasser im Einzugsgebiet A	31
3.2. Das Versaurefeld - Lage und Aufgabe	33
3.3. Filtrationsgeschwindigkeit und Verteilungskoeffizient des Grundwassers im Einzugsgebiet A des Wasserwerkes	33
3.4. Abstandsabhängigkeit des Stickstoffgehalts	34
4. Hydrochemische Untersuchungsverfahren	34
4.1. Vorfahrtsrichtungen, Vegetations- und Reliefdaten	34
4.2. Geräte für die Probenahme im Gelände	36
5. Auswertung der Ergebnisse	39
5.1. Diskussion der Wasseranalysen	39
5.1.1. Grundwasseranalysen der Versuchsfälle aus den Jahren 1974/75	40
5.1.2. Sicherungswasser aus dem Versaurefeld	43

Inhaltsverzeichnis

=====

	Seite
1. Einleitung	6
1.1. Vorwort	6
1.2. Aktuelles Thema: Umweltschutz	7
1.3. Mengensicherung für die Zukunft	7
1.4. Gütesicherung für die Zukunft: Das Nitratproblem	9
1.4.1. Regionale Verbreitung überhöhter NO_3^- -Gehalte in NW	11
1.5. Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit	13
2. Situation beim Wasserwerk Mussum	13
2.1. Geographisch - geologische Situation	13
2.2. Hydrogeologische Verhältnisse	18
2.3. Kartendarstellungen.	19
2.4. Klimaverhältnisse	23
2.5. Böden und Bodenverhältnisse	23
2.6. Landwirtschaftliche Nutzung	26
2.7. Hydrochemische Situation des Wasserwerkes	29
3. Hydromechanische Überlegungen	31
3.1. Strömungsverhalten von Grundwasser im Einzugsbereich A	31
3.2. Das Versuchsfeld - Lage und Aufgabe	33
3.3. Fließgeschwindigkeit und Verweildauer des Grundwassers im Einzugsgebiet A des Wasserwerkes	33
3.4. Abstandsgeschwindigkeit des Sickerwassers	34
4. Hydrochemische Untersuchungsmethoden	34
4.1. Meßeinrichtungen, Probenahme und Meßdaten	34
4.2. Geräte für die Probenahme im Gelände	36
5. Auswertung der Ergebnisse	39
5.1. Diskussion der Wasseranalysen	39
5.1.1. Grundwasseranalysen der Versuchsfläche aus den Jahren 1974/77	40
5.1.2. Sickerwasser aus dem Versuchsfeld	43

	Seite
5.1.3. Grundwasseranalysen der Brunnengalerie	45
5.1.4. Korrelationen der gemessenen NO_3^- -Konzentrationen	47
5.1.5. Sonstige Wasseranalysen	49
5.1.6. Chemische Tiefenveränderungen des Grundwassers	53
5.1.6.1. Chemische Reaktionen	57
5.1.6.2. Ionenaustausch	63
5.1.7. Hydromechanische Einflüsse	64
5.1.8. Nitratabbau	64
5.1.8.1. In der Literatur beschriebener Nitratabbau	65
5.1.8.2. Beobachtungen	67
5.1.8.3. Thermodynamische Überlegungen	68
5.1.8.3.1. Stabilität "Wasser"	69
5.1.8.3.2. Stabilität der N - Spezies	72
5.1.8.3.3. Verhalten anderer Redoxsysteme	77
5.1.8.3.4. pH/E_h -Lebensbereich nitratreduzierender Organismen	79
5.1.8.4. Hydrochemische Vorgänge beim Nitratabbau	80
5.1.8.5. Energiebilanz	87
5.2. NO_3^- -Bilanz im Grundwasser des Wasserwerkes Mussum	89
5.2.1. Eingetragene Nitratmengen im Einzugsgebiet	89
5.2.2. Geförderte Nitratmengen aus dem Einzugsgebiet	91
5.2.3. Im Grundwasserleiter abgebaute Nitratmengen	92
6. Folgerungen für den Trinkwasserschutz und die künftige Bemessung von Schutz-zonen	93
6.1. Allgemeine Feststellungen und Ergebnisse beim Wasserwerk Mussum	93
6.2. Folgerungen und Empfehlungen für den allgemeinen Grundwasserschutz	94
7. Literaturverzeichnis	96
8. Anhang	103
Anlage 1 - 46	

=====

1. Einleitung

1.1. Vorwort

An der Durchführung des vorliegenden Forschungsprojektes und der Verwirklichung dieser Arbeit waren folgende Institutionen maßgeblich beteiligt:

Deutsche Forschungsgemeinschaft
(Schwerpunktprogramm: Nitrat, Nitrit,
Nitrosamine im Wasser)

(Finanzierung)

Landesanstalt für Wasser und Abfall NW

Hygiene - Institut des Ruhrgebiets Gelsenkirchen

Institut für Allgemeine und Umwelthygiene der
Ruhr - Universität Bochum

(Messungen, Analysen)

Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung
und Forstplanung NW

Staatliches Amt für Wasser und Abfall Münster

Kreislandwirtschaftsschule Borken

Stadtwerke Bocholt GmbH (Westf.)

Landwirtschaftskammer Westfalen / Lippe Münster

Fachverband der deutschen Stickstoffindustrie e. V.

(Zusammenarbeit und
Unterstützung)

Allen Beteiligten möchte ich an dieser Stelle herzlich danken!

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Füchtbauer (Geologisches Institut, Ruhr - Universität Bochum)

Herrn Prof. Dr. Gračanin (Geographisches Institut, Ruhr - Universität Bochum)

für ihr fachliches Interesse und

Herrn Dr. Obermann (Geologisches Institut, Ruhr - Universität Bochum),

der diese Arbeit anregte und durch seine fachliche Betreuung ermöglichte.

1.2. Aktuelles Thema: Umweltschutz

In den letzten Jahren ist die Diskussion nach Schutz und Erhaltung unseres Lebensraumes angesichts ständig zunehmender Umweltschädigungen in Gang gekommen.

Neben einer Bedrohung von Atmosphäre und Biosphäre erfährt besonders die Hydrosphäre in jüngster Zeit eine wachsende Verschlechterung in ihrer Qualität. Das ist umso bedenklicher, als Wasser eines der wichtigsten Faktoren für "Leben" schlechthin bedeutet, und gerade Trinkwasser das wichtigste "Lebensmittel" überhaupt ist (DIN 2 000).

Dem Schutz von Grundwasser, dem diese Arbeit gewidmet ist, muß daher vorrangige Bedeutung im Rahmen der Betrachtung von Umweltproblemen beigemessen werden.

1.3. Mengensicherung für die Zukunft

Im Zusammenhang mit einer ständig sich entwickelnden Industrie, stetig steigendem Lebensstandard und einer hohen Bevölkerungsdichte steht die Bundesrepublik Deutschland ebenso wie die meisten europäischen Länder vor der Notwendigkeit, ihren zukünftigen Wasserbedarf vorausplanen zu müssen. Eine optimale Ausnutzung des natürlichen Wasserdangebotes ist deshalb erforderlich.

Während heute der Wasserbedarf in unserem Lande ausschließlich aus Grund- (1970: 66%) und Oberflächenwasser (1970: 34%) gedeckt wird, wächst in absehbarer Zeit die Bedeutung des Grundwasseranteils bei gleichbleibender Niederschlagshöhe wegen rapide zunehmender Verschmutzung der Oberflächengewässer und den daraus entstehenden Kosten für eine Wasseraufbereitung erheblich an.

Vergleicht man das Wasserkreislaufschema der Jahre 1965 und 2000 (Abb. 1) nach CLODIUS (1969) untereinander, so wird die Abnahme der sich aus den Niederschlägen regenerierenden Grundwassermenge bei gleichzeitig wachsendem Bedarf in Industrie und Haushalt sichtbar.

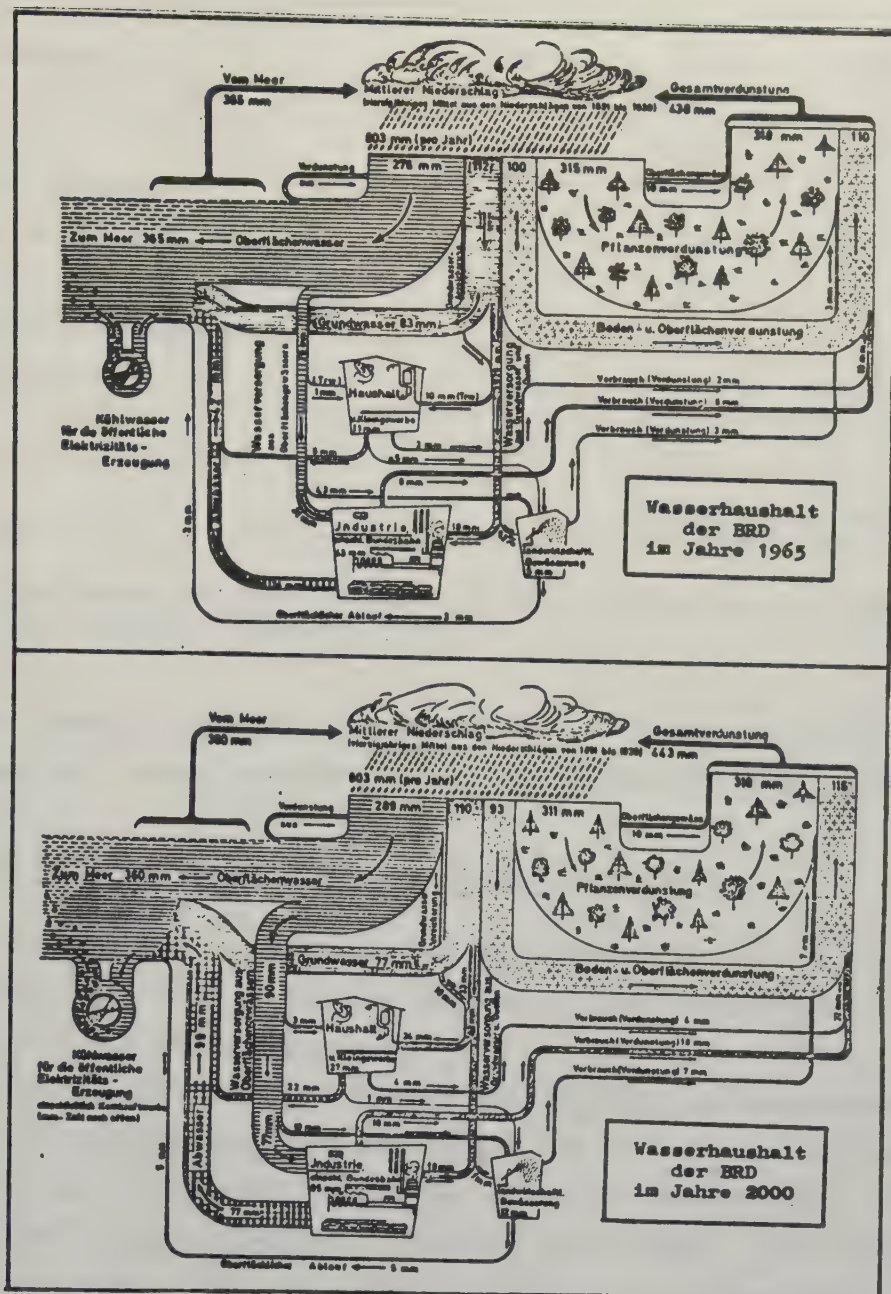


Abb. 1: Der Wasserhaushalt der BRD für 1965 und 2000 nach CLODIUS (1969)

Nach einer Prognose des BATELLE - Instituts (durchgeführt im Auftrage des Bundesinnenministeriums im Jahre 1972) wird der Wasserbedarf innerhalb der Bundesrepublik in den nächsten 25 Jahren um insgesamt 45% von derzeit 30,3 Mrd. m³ auf 44 Mrd. m³ zunehmen (Tabelle 1).

Bereich	1975	1980	1985	2000
Industrie	12,2	13,3	14,7	22,1
Elektrizitätswerke	14,0	14,2	14,5	16,1
Private Haushalte	3,0	3,4	3,7	4,7
Gewerbe	0,2	0,2	0,2	0,2
Öffentliche Einrichtungen	0,3	0,3	0,3	0,4
Landwirtschaft	0,6	0,5	0,5	0,5
Insgesamt in Mrd. m ³	30,3	31,9	33,9	44,0
Steigerung um 45%				

Tab. 1: Steigerung des Wasserbedarfs in der BRD bis zum Jahr 2000
nach BATELLE - Institut (1972)

Industrie, Elektrizitätswerke und private Haushalte tragen entscheidend zu dieser Entwicklung bei. Diese Wassermengen gilt es in Zukunft bereitzustellen!

1.4. Gütesicherung für die Zukunft: Das Nitratproblem

Neben den angesprochenen Problemen der Wassermengenwirtschaft drängen daneben immer häufiger auch hydrochemische und hygienische Fragen (Probleme der Wassergütewirtschaft) in den Vordergrund.

Eine langfristige Erhöhung von Stoffkonzentrationen im Grundwasser ist bisher vor allem bei Nitrat, aber auch bei Kalium und Chlorid feststellbar. In Verbindung mit Phosphat und Kohlenstoff tragen sie u. a. zu einer erhöhten Eutrophierungsgeschwindigkeit vieler Oberflächengewässer bei (AMBÜHL, 1966, 1971, SCHMID & WEIGELT, 1971, FINCK, 1972 et al.).

Die Intensivierung und Ertragssteigerung der Landwirtschaft ist mit einer Zunahme des Mineraldüngerverbrauchs seit dem Ende der 50er Jahre verbunden. Schwerpunkt der höchsten Mineraldüngergaben sind der westdeutsche Raum und die BENELUX - Staaten (Abb. 2).

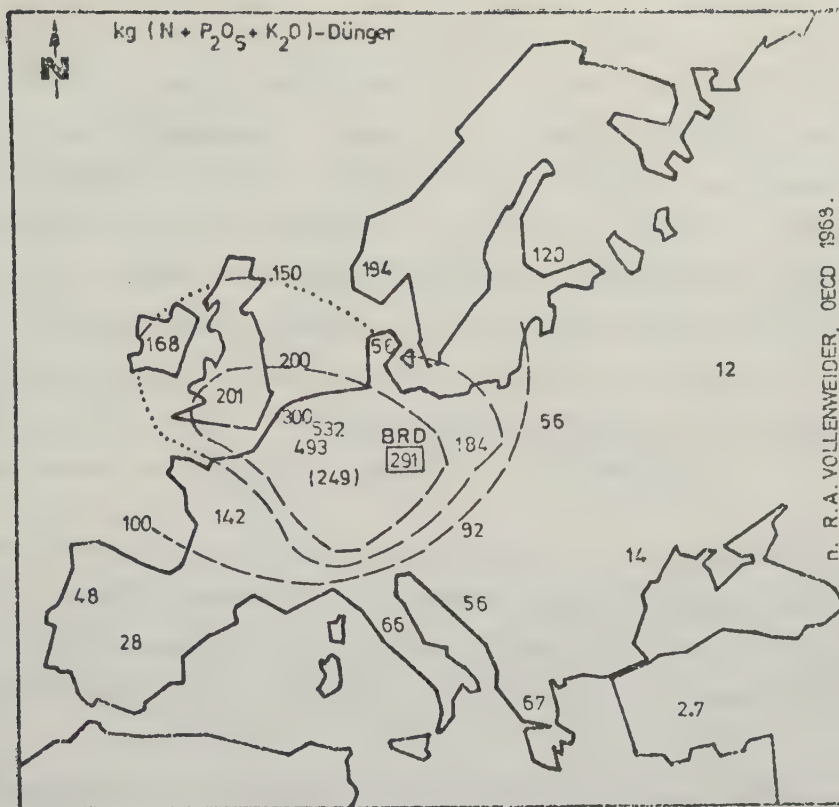


Abb. 2: Mittelwerte der Mineraldüngergaben 1965 (Bundesinnenministerium, 1971)

Der hier bedeutsame Stickstoffkreislauf ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

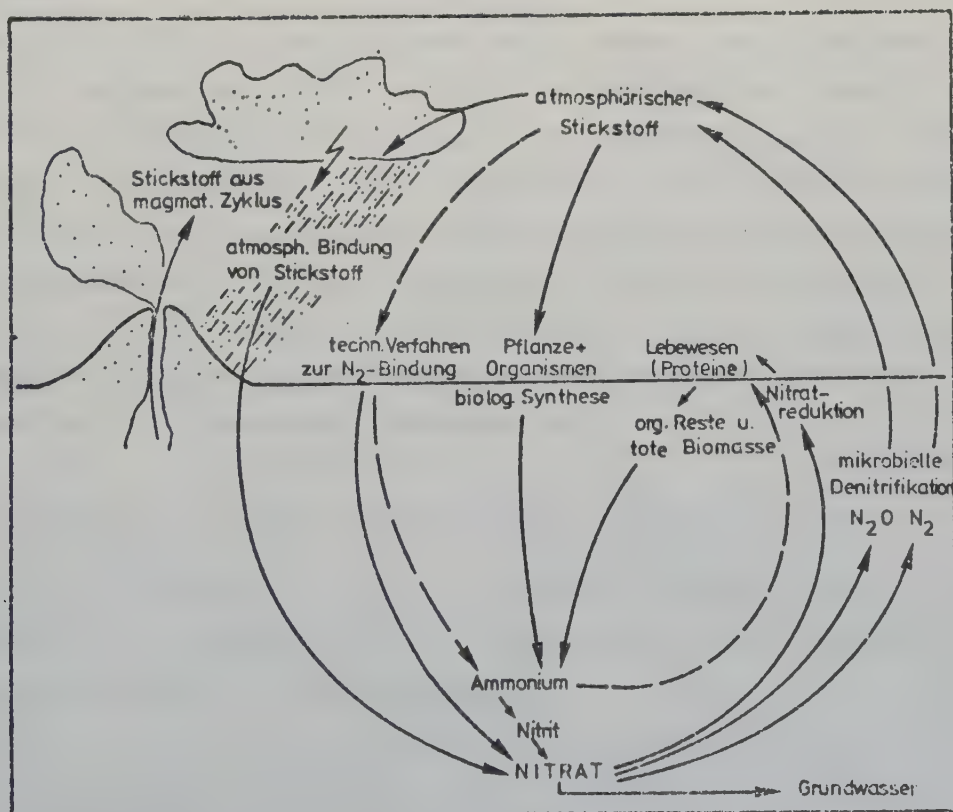


Abb. 3: Der Stickstoffkreislauf nach DELWICHE (1970)

Aus dieser Darstellung geht hervor, daß der Stickstoff für die Biosphäre lebensnotwendig ist. Da der in der Atmosphäre im Überfluß vorhandene gasförmige Stickstoff als äußerst reaktionsträges Element den pflanzlichen und tierischen Lebewesen nur in sehr beschränktem Umfang zugänglich ist (einige Leguminosen sind in der Lage, mit Hilfe von bestimmten Bakterien den Luftstickstoff zu binden), werden heute in großtechnischen Verfahren stickstoffhaltige Verbindungen (mit Sauerstoff gebunden als NO_3^- , mit Wasserstoff gebunden als NH_4^+) synthetisiert. Diese sind als Nährstoffe in der Landwirtschaft notwendig, weil sie von der Pflanze leicht aufgenommen werden können, unterliegen aber bei ihrer Anwendung wegen der hohen Löslichkeit ihrer Salze der Gefahr eines verstärkten Eintrags ins Grundwasser.

Zahlreiche Wasserwerke in der Bundesrepublik Deutschland stehen vor ernststen Schwierigkeiten mit hohen und steigenden Nitratgehalten in ihrem Förderwasser.

Hohe Nitratkonzentrationen sind nach SATTELMACHER (1962, 1963) u. a. bedeutsam wegen ihrer Toxizität für die bei Säuglingen auftretende Methämoglobinämie (Blausucht).

Neuere Forschungen von SANDER & SCHWEINSBERG (1972), SANDER (1973) und SELENKA & BRAND-GRIMM (1976) weisen ausdrücklich auf die Gefahr hin, daß sehr hohe Nitrat-aufnahmen mit der Nahrung unter bestimmten, ungünstigen Voraussetzungen durch Bildung von N - Nitroso - Verbindungen im Organismus kanzerogen (krebsauslösend) sein können.

Seit dem 15.02.1976 ist daher in der BRD im Rahmen der Trinkwasserverordnung vom 31.01.1975 (Gesetzblatt Z 1997 A) der Nitratgrenzwert auf 90mg/l festgelegt worden. Dieser Wert gilt medizinisch als noch nicht gesichert; er dürfte eher zu hoch, als zu niedrig liegen. Nach den WHO - Richtlinien sind lediglich 50mg NO_3^- /l im Trinkwasser zulässig, und auch andere Länder haben wesentlich geringere Normen festgesetzt: DDR 30, Österreich 40, Schweiz 20, ČSSR 35, UdSSR 40, USA 40mg/l.

Nach CZERATZKI (1973) kann aber bereits ein mit normal landwirtschaftlicher Nutzung verbundener Nitrataustrag in zunehmendem Maße den für Trinkwasser in unserem Land festgesetzten NO_3^- - Grenzwert überschreiten.

1.4.1. Regionale Verbreitung überhöhter NO_3^- - Gehalte in NW

Nitratbelastete Grundwässer werden von GEORGE & HASTINGS (1951), NAVONE, HARMON & VOYLES (1963) und HARMESON, SOLLO & LARSON (1971) et al. aus den westlichen und südöstlichen Staaten der USA beschrieben.

Die Schwerpunkte der nitratbelasteten Wasserwerke in NW liegen im Bereich der quartären Lockergesteine (poröse Aquifere) der Niederrheinischen Bucht. Auf diesen durchweg leichten, oft sandigen Böden herrscht eine landwirtschaftlich intensive Flächennutzung vor. Eine neuere Umfrage des DVGW von 1975 (Anregung von OBERMANN, Ruhr - Universität Bochum, Lehrstuhl Geologie III) ergab für Nordrhein-Westfalen eine Häufung von nitratgefährdeten Wasserversorgungsunternehmen in den Räumen Köln / Aachen und Bocholt / Kleve / Wesel (vgl. Abb. 4).

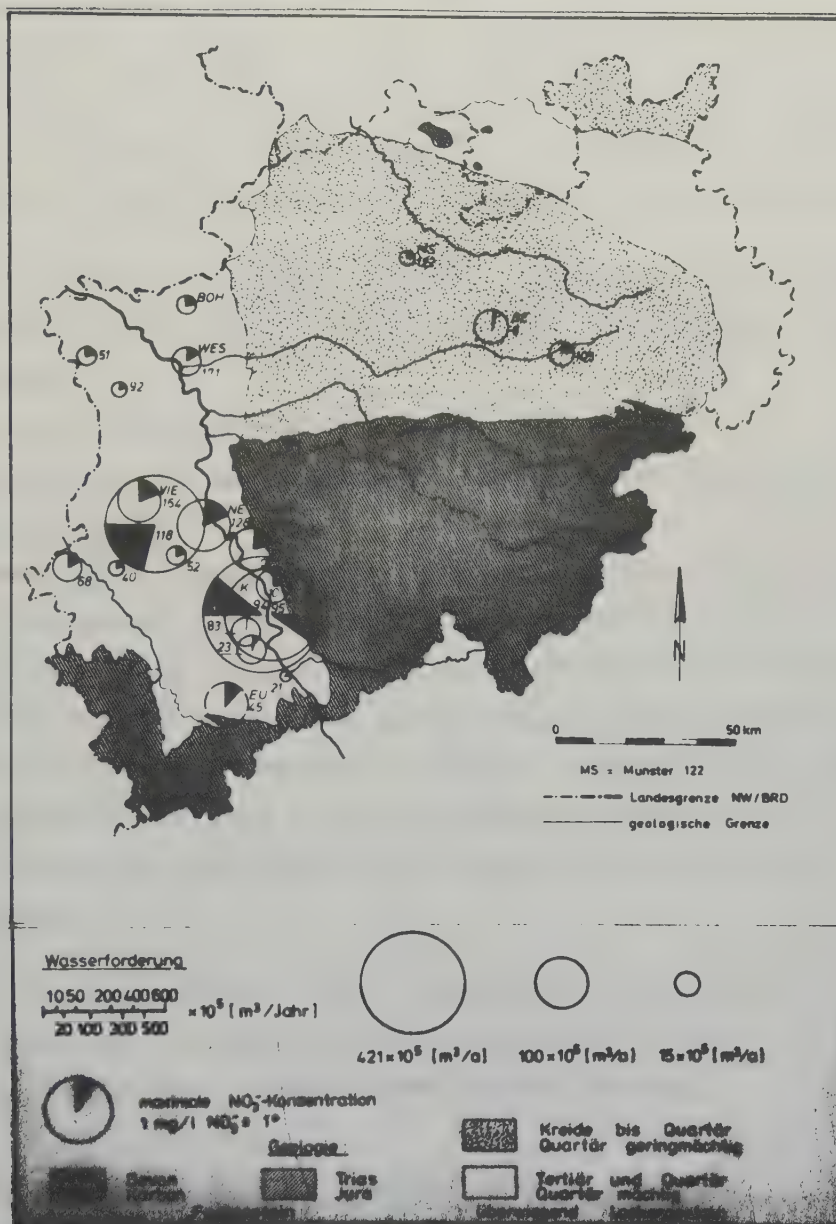


Abb. 4: Grundwasserfassungsanlagen und ihre Nitratgehalte in NW (nach Unterlagen des DVGW, 1975)

Nach SCHWILLE (1973) ergeben sich ähnlich gelagerte Probleme auch im Einzugsbereich der Mosel mit ihren Weinanbaugebieten.

1.5. Problemstellung und Zielsetzung dieser Arbeit

Es soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, welchen qualitativen und quantitativen Einfluß die Art der landwirtschaftlichen Nutzung der Erdoberfläche im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Mussum der Stadtwerke Bocholt GmbH (Westf.) auf den chemischen Charakter des Grundwassers besitzt.

Die Untersuchungen erstreckten sich über einen Zeitraum von 4 Jahren vom 1.1.1974 bis zum 31.12.1977.

Im Mittelpunkt stand dabei das Nitrat als typischer und wesentlicher Bestandteil vieler Düngemittel (vor allem mineralischer Dünger), das sich als ein ernstes chemisch - hygienisches Problem auch bei diesem Wasserwerk erwiesen hat.

Im einzelnen gliedert sich die Zielsetzung der Untersuchungen wie folgt:

1. Feststellung des NO_3^- - Austrags in das Grundwasser unter Berücksichtigung von
 - a. Einfluß landwirtschaftlich unterschiedlich genutzter Bereiche der Erdoberfläche
 - b. Art und Zeitpunkt der Düngung
 - c. zeitlicher und mengenmäßiger Verlagerung von NO_3^- oberhalb der Grundwasseroberfläche,
2. Feststellung der geologischen Faktoren und ihren Einfluß auf das Strömungsfeld des Grundwassers und damit auf die räumliche und zeitliche Verteilung der von der Erdoberfläche stammenden Wasserinhaltsstoffe im Grundwasserleiter,
3. Feststellung und Deutung der hydrochemischen Verhältnisse im Grundwasser.
Kernpunkt ist der innerhalb des Aquifers mögliche, mikrobielle Nitratabbau, der Ausgangspunkt für eine Folge von chemischen Reaktionen ist, die in Richtung auf ein thermodynamisch stabiles Gleichgewicht der Reaktionspartner untereinander verlaufen.

Insgesamt wird angestrebt, durch mengenmäßige Erfassung des Nitratabbaus Empfehlungen für die künftige Bemessung von Trinkwasserschutzgebieten zu geben unter besonderer Berücksichtigung ihrer landwirtschaftlichen Nutzung.

2. Situation beim Wasserwerk Mussum

2.1. Geographisch - geologische Situation

Bocholt in Westfalen, eine ca. 50 000 Einwohner zählende Stadt, liegt im Nordostteil der Niederrheinischen Bucht nahe der deutsch - niederländischen Grenze und untersteht verwaltungsmäßig dem Regierungspräsidenten in Münster.

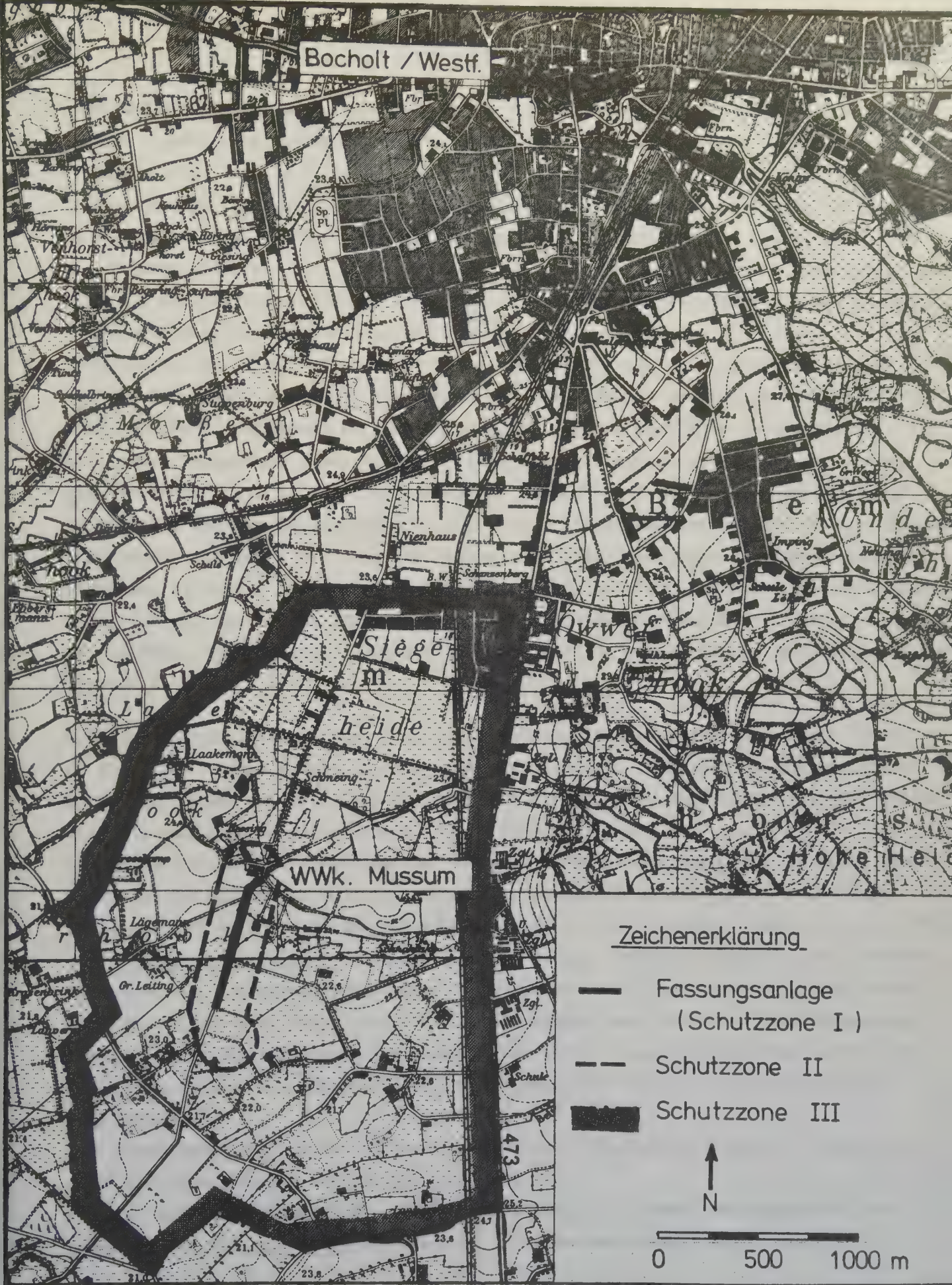


Abb. 5: Lage des Wasserwerkes Mussum der Stadtwerke Bocholt GmbH (Westf.)

Hauptverkehrsadern stellen die Nord - Süd verlaufende Bundesstraße 473 (Bocholt - Wesel - Ruhrgebiet) und die West - Ost verlaufende Bundesstraße 67 (Rees - Bocholt - Münster) dar.

Das Wasserwerk Mussum mit seinen festgesetzten Schutzzonen (vgl. Abb. 5) liegt ca. 4,5km südwestlich des Stadtgebietes und ca. 1km westlich der B 473.

Das Gelände weist bei vorwiegend landwirtschaftlicher Nutzung (Acker- und Grünlandflächen) eine mittlere Höhenlage von 25m ü. NN auf. Die Besiedlung ist auf weitläufig verstreute, bäuerliche Betriebe (Einzelhöfe) beschränkt.

500m östlich der B 473 ist ein deutlicher Geländeanstieg um etwa 20m zu beobachten, der als "Dingdener Höhenzug" bezeichnet wird und sowohl landwirtschaftlich (Grün- und Ackerland), als auch forstwirtschaftlich (Wald = westliche Ausläufer des Naturparks "Hohe Mark") von Bedeutung ist. Zwei natürliche Vorfluter, der Laaker Bach im Norden, der in einer aufgelassenen Tongrube auf dem "Dingdener Höhenzug" entspringt, und der Belting Bach im Süden des Einzugsgebietes entwässern das Gelände nach Westen zur Issel hin, die ihr Wasser zum niederländischen IJsselmeer abführt. Verbunden mit einer Grundwasserabsenkung, verursacht durch die Förderung im Wasserwerk, ist ein zeitweises Trockenfallen beider Oberflächengewässer zu beobachten, da sie keine nennenswerten Zuflüsse erhalten und ihr Wasser an den Grundwasserleiter abgeben müssen.

Nach umfassenden Untersuchungen in der nördlichen Niederrheinischen Bucht (BRAUN et al., 1968) sowie speziellen Erkundungen im näheren und weiteren Einzugsgebiet der Förderanlage durch KOSCHINSKI (1974), HOFMANN (1975) und BUNDERMANN (1975) läßt sich die geologische Situation wie folgt kennzeichnen:

Auf Grund zahlreicher Bohrungen ist der präquartäre Untergrund, ein mittel - obermiozänes, hellglimmer- und pyritführendes Meeressediment mit hohem Silt- und Tongehalt gut erschlossen und bekannt. Es wird in der Literatur (BRAUN et al., 1968) als "Dingdener Glimmerton" angesprochen und bildet die morphologisch gut sichtbare Auftragung des "Dingdener Höhenzuges" östlich der B 473 (vgl. Abb. 6). Sein Abfall nach Westen hin wird als pleistozäne Erosionskante von Rhein und Issel gedeutet. Zahlreiche dort aufgelassene Tongruben, die früher Material zur Ziegelherstellung lieferten, bieten die einzigen, direkt zugänglichen Aufschlüsse des tertiären Untergrundes.

Die flachlagernden, mit ca. 2° nach Westen hin einfallenden Schichten erreichen eine durchschnittliche Mächtigkeit von 30m.

Östlich der "Dingdener Höhen" schließen sich altpleistozäne Lockergesteine der jüngeren Rheinauptterrasse an. Die ca. 3 bis 6m mächtigen Ablagerungen

Hydrogeologisches Profil im Einzugsgebiet des Wasserwerks Mussum

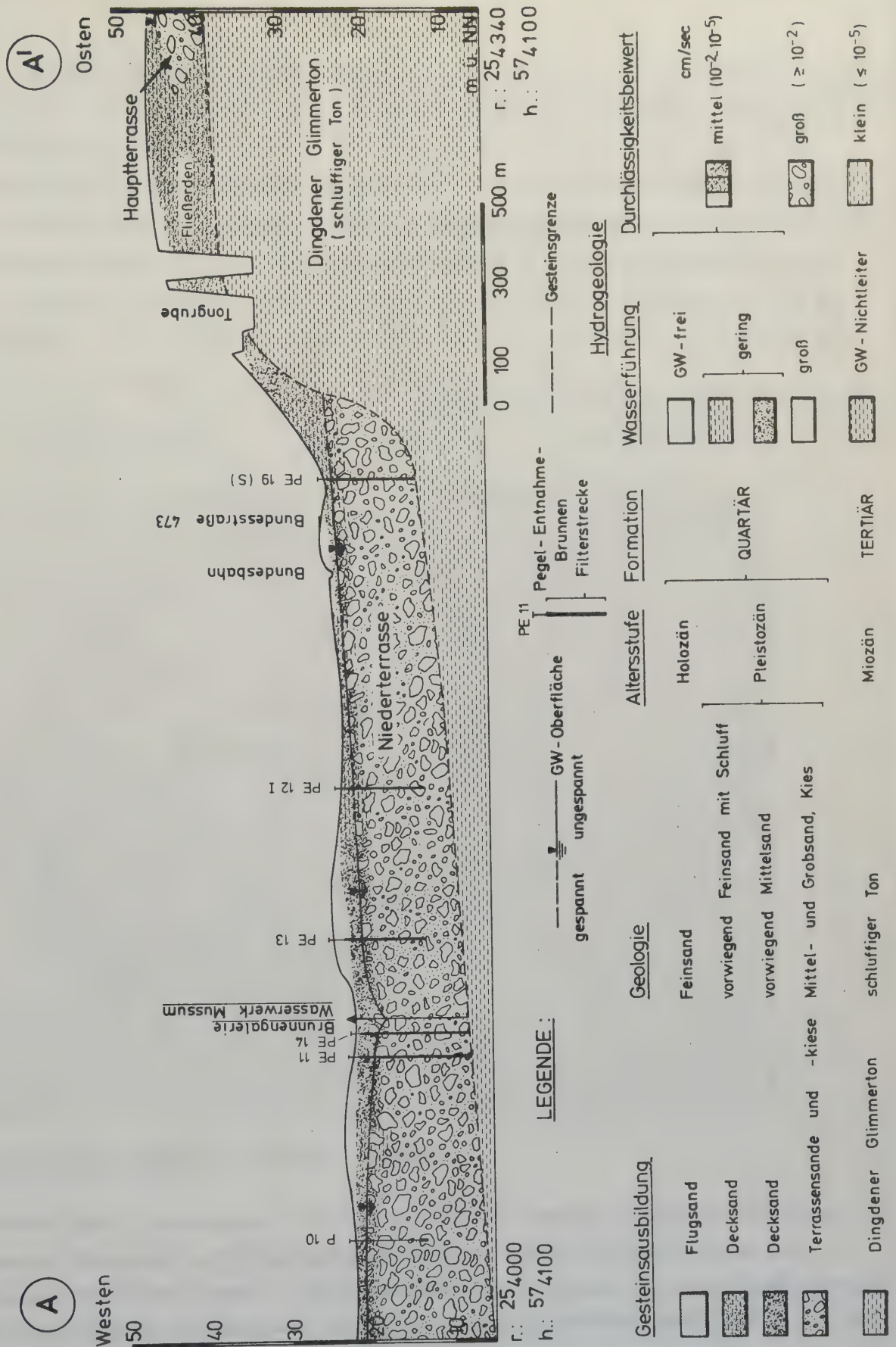


Abb. 6: Hydrogeologisches Profil im Einzugsbereich des Wasserwerkes Mussum

(Mittel- bis Grobsande, Kiese) werden stellenweise überdeckt von schluffig - sandigen Grundmoränenresten, die nach BRAUN et al. (1968) Relikte des Drenthe - Stadiums der Saale - Kaltzeit darstellen.

Die Fassungsanlage des Wasserwerkes liegt westlich der "Dingdener Höhen" und der B 473 in der weiten Ebene der Rhein - Issel - Niederterrasse mit ihren jungpleistozänen Sedimenten (Fein-, Mittel- und Grobsande, Kiese), die stratigraphisch der Weichsel - Kaltzeit zuzuordnen sind. Die mittlere Mächtigkeit beträgt ca. 10m am Fuß des "Dingdener Höhenzugs" und nimmt nach Westen hin stetig zu. Im Bereich der Förderbrunnen des Wasserwerkes beträgt sie ca. 12 bis 15m.

Weiträumig (vgl. Abb. 7) werden Haupt- und Niederterrasseenablagerungen verhüllt von schluffigen Hochflutsedimenten und Decksanden (Fein- und Mittelsande).

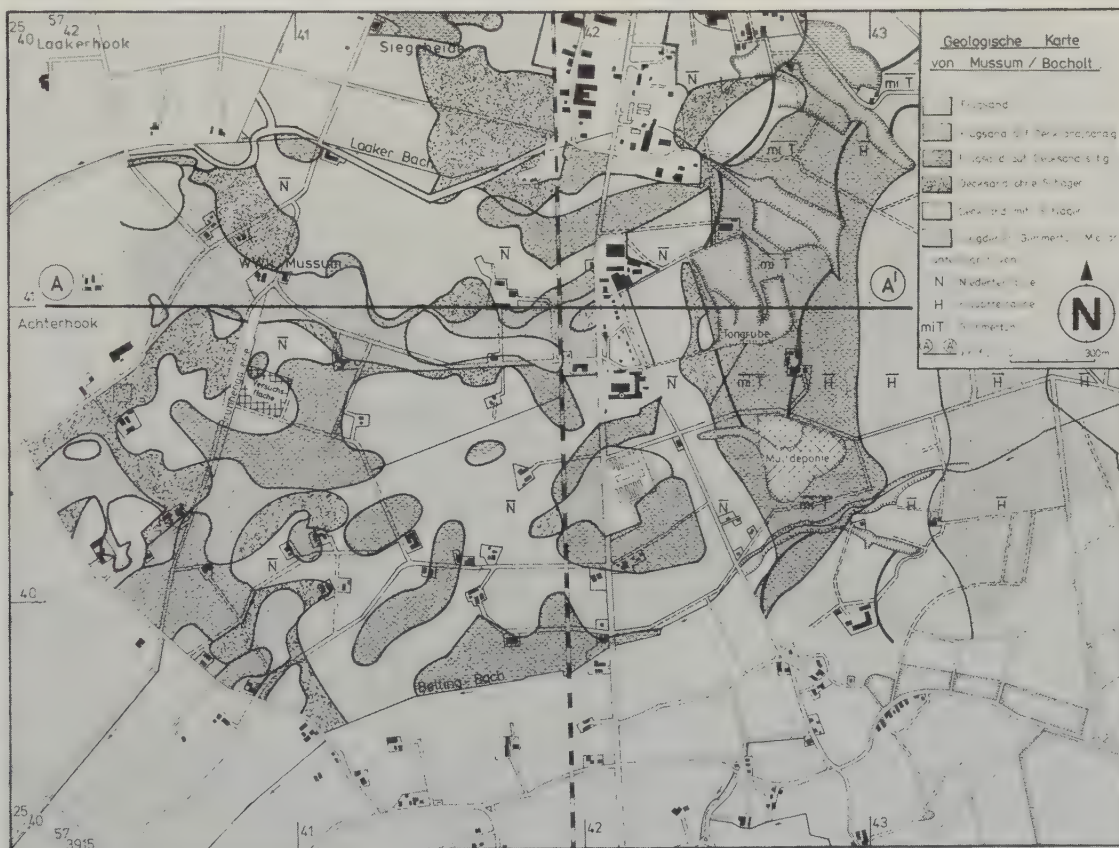


Abb. 7: Geologische Karte von Mussum / Bocholt

In weit verbreiteten Arealen der Niederterrasse sind ebenso wie am Tertiärabhang des "Dingdener Höhenzugs" Solifluktionsvorgänge aus dem Periglazialklima der letzten Vereisung (Bodenfließen in Gefällsbereichen von Gesteinen der Hauptterrasse vermischt mit tertiärem Glimmert) beobachtet und beschrieben (BRAUN et al., 1968, BUNDERMANN, 1975). Diese Fließerden reichen bis in die Niederterrasse hinab und

verzahnen sich dort mit den Hochflutlagen (vgl. Abb. 6).

Als jüngste, holozäne Bildungen treten Flugsandfelder auf. Sie liegen bevorzugt in einer west - östlichen Linie, die sich vom Wasserwerk zur B 473 erstreckt und erreichen dort stellenweise Dünenmächtigkeit mit deutlich wahrnehmbaren, morphologischen Erhebungen. Im Bereich des Tertiäranstieges, der eine natürliche Windbarriere darstellt, sind mehrere Meter mächtige Flugsandakkumulationen anzutreffen.

2.2. Hydrogeologische Verhältnisse

Neben Erkundungen der Königlichen Versuchs- und Prüfungsanstalt für Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung Berlin und der Königlichen Geologischen Landesanstalt Berlin (BÄRTLING, 1907/1909) im Rahmen der Planung des Wasserwerkes liegen aus neuerer Zeit hydrogeologische Arbeiten und Studien von SCHNEIDER (1948), Fa. PROJEKTA GmbH (1967, 1969), BRAUN et al. (1968), KOSCHINSKI (1974), HOFMANN (1975), BUNDERMANN (1975) und OBERMANN & BUNDERMANN (1976) vor.

Darin kommt zum Ausdruck, daß auf Grund der geologischen Situation (Lagerungsverhältnisse, Fazies und Verbreitung von Gesteinen etc.) die hydrogeologischen Verhältnisse im Hinblick auf eine Grundwassererschließung und -förderung als günstig zu bezeichnen sind.

Wie dem hydrogeologischen Profil (Abb. 6) zu entnehmen ist, kommen zwei Gebiete als Grundwasserträgergesteine in Betracht:

1. Die Niederterrasse im Westen mit ihren ca. 10 bis 15m mächtigen, homogenen Lockersedimenten bei weiter, flächenhafter Verbreitung sowie
2. die Hauptterrasse auf den "Dingdener Höhen" mit ihren ca. 3 bis 6m mächtigen Pleistozänsedimenten.

In beiden Gebieten liegen Grundwasserleiter (poröse Aquifere) mit weitgehend freier Grundwasseroberfläche vor, wobei die Hauptterrasse wegen ihrer geringen wassererfüllten Mächtigkeit wenig ergiebig ist. Wie zahlreiche Untersuchungen am Gestein gezeigt haben, besitzen die Terrassenablagerungen günstige Porositäten bei mittleren Durchlässigkeitsbeiwerten von:

a. Niederterrasse	$k_f \geq 1 \times 10^{-2}$	cm/sec
b. Hauptterrasse	$k_f \text{ ca. } 3 \times 10^{-2}$	cm/sec.

Diese Werte nehmen in der Regel mit der Tiefe zu. Die jüngeren Überlagerungen

(Deck- und Flugsande) befinden sich meistens oberhalb der Grundwasseroberfläche, sind aber wegen ihrer merklich geringeren k_f - Werte (ca. 5×10^{-2} bis 5×10^{-3} cm/s) für das Eindringen von Niederschlagswasser in den Boden (und damit für die Sicker- und Grundwasserspende) von erheblicher Bedeutung.

Die Fließerden am Tertiärhang weisen k_f - Werte je nach Schluffgehalt von 1×10^{-2} bis 1×10^{-5} cm/s auf.

Grundwassernichtleitereigenschaften mit k_f - Werten $\leq 1 \times 10^{-5}$ cm/s sind dem "Dingdener Glimmerton" (Aquiclude) zuzuordnen.

2.3. Kartendarstellungen

In der topographischen Karte (Abb. 5) ist neben Geländeverhältnissen und der Lage des Wasserwerkes das vom Regierungspräsidenten in Münster am 22.08.1970 vorläufig festgelegte Einzugsgebiet mit:

Schutzzone I	(Fassungsanlage)
Schutzzone II	(50 Tage Fließgrenze)
Schutzzone III	(Weitläufige Beschränkung und Verbote des Einbringens grundwassergefährdender Stoffe)

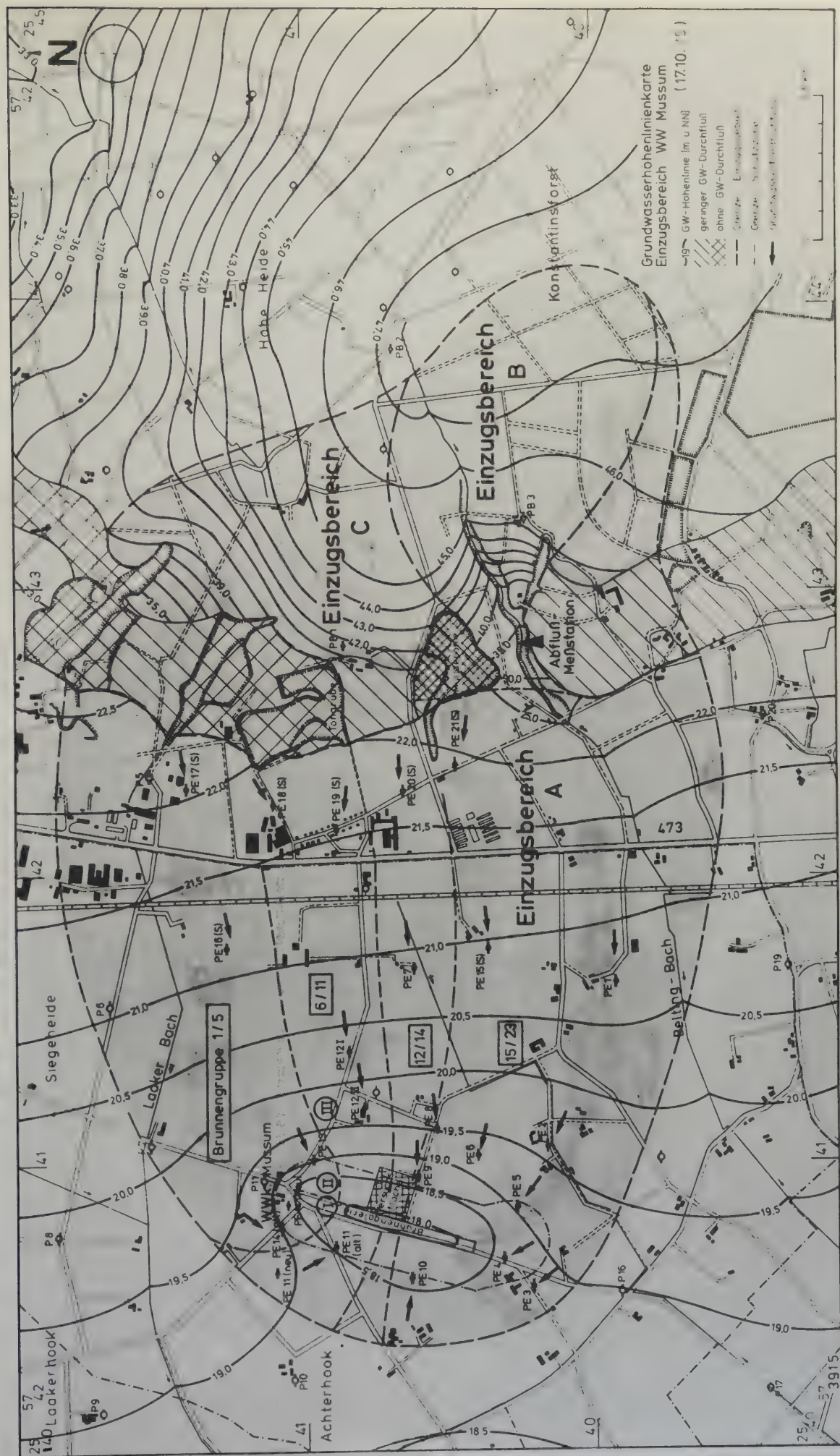
dargestellt. Sie ist Ausgangspunkt für die folgenden thematischen Karten.

Anhand der Grundwasserhöhenkarte (Abb. 8) werden Standort der Brunnengalerie, Lage des Einzugsgebietes und die Fließrichtung des Grundwassers deutlich. Es sind außerdem die wichtigsten Grundwassermeßstellen und -entnahmebrunnen, die zur Erstellung der Karte erforderlich waren, aufgeführt.

Eine Sonderstellung kommt dem Bereich des "Dingdener Höhenzuges" zu, wo wegen der tonig - schluffigen Fließerden (vgl. Abb. 6) oder wegen geringer Quartärüberdeckung ein echter Fließvorgang im gesättigten Bereich und somit eine Verbindung der Grundwasservorkommen in Haupt- und Niederterrasse weitgehend ausgeschlossen werden muß. Hier besteht eine natürliche Abdichtung, die beide Grundwasserleiter fast vollkommen voneinander trennt. Die einzige Verbindung stellen Talfüllung und Lauf des Belting Baches dar.

Es scheint daher gerechtfertigt, das gesamte, in Abbildung 8 dargestellte Einzugsgebiet des Wasserwerkes in 3 Teileinzugsbereiche aufzugliedern:

Einzugsbereich A: Niederterrasse, unterteilbar in 4 Unterbereiche, die ihrerseits einzelnen Gruppen von Förderbrunnen zuzuordnen sind, östliche Begrenzung: "Dingdener Höhenzug", Größe: $4,1 \text{ km}^2$.



Einzugsbereich B: Hauptterrasse, durch Grundwasserzuflüsse südlich der in einer aufgelassenen Tongrube eingerichteten Mülldeponie sowie durch Oberflächenwasser des Belting Baches mit dem Grundwasservorkommen der Niederterrasse (Einzugsbereich A) verbunden;
Abgabe von Wasser des Belting Baches an den Grundwasserleiter der Niederterrasse;
Größe: $0,8\text{km}^2$.

Einzugsbereich C: Hauptterrasse, von nur untergeordneter Bedeutung, da der Grundwasserdurchfluß im Gebiet des "Dingdener Höhenzugs" durch geringmächtige und schwerdurchlässige Gesteine stark verringert ist;
Größe: $1,2\text{km}^2$.

Zur Kontrolle der Grundwasserbilanz sei für eine mittlere, jährliche Niederschlagsrate von 750mm folgende Rechnung für die Grundwasserneubildung angesetzt:

Einzugsbereich A: $4,1\text{km}^2 \times 750\text{mm} \times 0,4$ (Versickerungsfaktor) = $1,23\text{Mio. m}^3/\text{Jahr}$.

Für Einzugsbereich B und C dürfte auf Grund der Gesteinsausbildung die Versickerung geringer sein. Darum wird der Versickerungsfaktor hier nur mit 0,3 angesetzt:

Einzugsbereich B: $0,8\text{km}^2 \times 750\text{mm} \times 0,3 = 0,18\text{Mio. m}^3/\text{Jahr}$,

Einzugsbereich C: $1,2\text{km}^2 \times 750\text{mm} \times 0,3 = 0,27\text{Mio. m}^3/\text{Jahr}$.

Insgesamt ist mit einer mittleren, jährlichen Grundwasserneubildung in Höhe von ca. $1,6\text{Mio. m}^3$ zu rechnen. Im Wasserwerk Mussum werden im langfristigen Mittel ca. $1,5\text{Mio. m}^3$ Grundwasser pro Jahr zutage gefördert.

Zur Erfassung der im Belting Bach abfließenden Wassermengen wurde in der Zeit vom 18.07.1975 bis zum 14.11.1975 ein hyperbolisches Meßwehr installiert (Position siehe Abb. 3.8), dessen mittlere Schüttungsmenge im Beobachtungszeitraum ca. $1,5\text{ l/s}$ ($= 47\,000\text{m}^3/\text{Jahr}$) betrug. Der restliche Anteil des im Einzugsgebiet B jährlich versickernden Wassers ($0,18\text{ Mio. m}^3 - 0,05\text{ Mio. m}^3$) in Höhe von ca. $0,13\text{ Mio. m}^3/\text{Jahr}$ fließt demnach als Grundwasser im Bereich der Talfüllung des Belting Baches dem Einzugsbereich A zu.

Aus diesen Ausführungen zu den hydrogeologischen Verhältnissen und der aufgestellten Bilanz geht deutlich hervor, daß

1. das Einzugsgebiet des Wasserwerkes Mussum räumlich, d. h. horizontal wie vertikal gut abgrenzbar ist,
2. der Einzugsbereich A sowohl flächenmäßig, als auch grundwassermengenmäßig dominierend ist, daher bei den weiteren Überlegungen im Vordergrund stehen wird und alle in der Brunnengalerie mit dem Wasser geförderten Inhaltsstoffe zum Überwiegenden Teil aus dem Einzugsbereich A stammen müssen,



Abb. 9: Flurabstandskarte im Bereich des Wasserwerkes Museum

3. das Einzugsgebiet die derzeit gültige, festgelegte Schutzzzone III in östlicher Richtung bei weitem überschreitet (vgl. Abb. 5 und 8),
4. die Mülldeponie nach geologischen Untersuchungen durch BUNDERMANN (1975) keine Schadstoffe an den Grundwasserleiter abgeben kann und somit keine Gefährdung für das Wasserwerk darstellt.

In weiten Teilen von Haupt- und Niederterrasse herrscht nur ein geringer, mittlerer Flurabstand (Geländehöhe - mittlere Höhenlage der Grundwasseroberfläche) von $\leq 1,5\text{m}$ vor. In Bereichen starker Flugsandakkumulationen (vgl. Abb. 6) kann er dagegen bis auf ca. 3m anwachsen.

Im engeren Grundwasserabsenkungsbereich der Förderanlage sowie am Fuß der "Dingdener Höhen" treten Flurabstände von 3-5m auf und nur vereinzelt (vgl. Abb. 9) werden noch höhere Werte erreicht.

An den Stellen des Tertiärhanges, wo echtes Grundwasser fehlt, erübrigt sich eine Angabe, weil dort der "Flurabstand" nicht definiert ist.

2.4. Klimaverhältnisse

Nach langjährigen Aufzeichnungen des Deutschen Wetterdienstes (Klimaatlas NW, 1960) und Ausführungen von BRAUN et al. (1968) läßt sich der Bocholter Raum dem Klimabereich des Niederrheinischen Tieflandes als Teil des nordwestdeutschen Klimabereichs zuordnen.

Entscheidend für diese Klimazone ist das Vorherrschen maritimer Einflußfaktoren gegenüber den kontinentalen bei mäßig warmen Sommern und milden Wintern mit ganzjährig ausgeglichenem Niederschlagsgang.

Wesentliche Klimadaten, die aus dem Meßzeitraum 1974 - 1977 der Wetterstation Bocholt / Liedern des Deutschen Wetterdienstes entnommen wurden, sind in Anlage 1 aufgeführt.

Im Übrigen weist "das Gesamtbild des Klimas keine wesentlichen Abweichungen von den durchschnittlichen Verhältnissen der anderen Niederungsgebiete Westdeutschlands" auf (Zitat BOLSENKÜTTER in BRAUN et al., 1968).

2.5. Böden und Bodenverhältnisse

Für die Grundwasserneubildung, die Grundwasserchemie und den Grundwasserschutz besitzen die komplexen, chemisch - physikalischen und biologischen Vorgänge innerhalb der ungesättigten Zone entscheidende Bedeutung.

Eine vertikale Begrenzung für die wasserungesättigte Zone ist nach oben durch die

Geländeoberfläche, nach unten durch die Grundwasseroberfläche gegeben. Nach SCHROEDER (1972) lassen sich zwei nicht exakt zu trennende Bereiche ausgliedern:

1. die Pedosphäre als das mit Wasser, Luft und Lebewesen durchsetzte, unter dem Einfluß von zahlreichen Umweltfaktoren im Bereich der Geländeoberfläche entstandene und im Verlauf der Zeit sich weiterentwickelnde Umwandlungsprodukt mineralischer und organischer Substanzen,
2. die Lithosphäre als unverwittertes Ausgangsgestein.

Bodenkartierungen liegen für das Arbeitsgebiet aus den Jahren 1968 (BRAUN et al., 1968) im Zuge des Flurbereinigungsverfahrens Liedern – Werth und aus dem Jahr 1975 (SUNKEL, 1975) vor, wobei letzteres als Gutachten vom Regierungspräsidenten Münster im Zusammenhang mit dem entgeltigen Erlaß zur Schutzgebietsneuordnung für das Wasserwerk Mussum angeregt und von der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz, Essen (heute: Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung, Recklinghausen) angefertigt wurde. Das Ergebnis der Kartierungen ist in der Bodenkarte (vgl. Abb. 10) wiedergegeben.

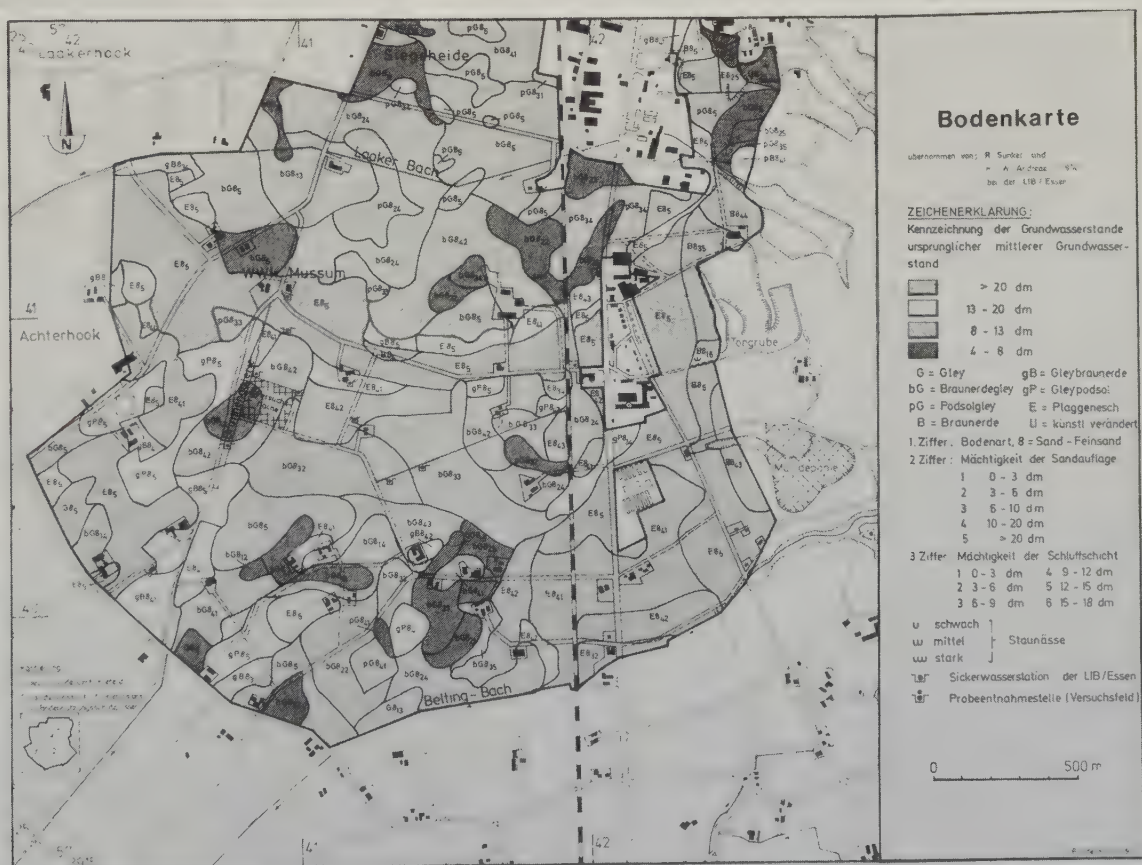


Abb. 10: Bodenkarte von Mussum / Bocholt

Die Bodenbildung geht von den über den Niederterrassensedimenten lagernden, mehrere

Meter mächtigen Deckschichten, die zum Überwiegenden Teil aus Fein- bis Mittelsanden bestehen, die aber auch schluffig-feinsandig oder schluffig sein können, aus. Während mehr siltige Lagen im weiten Bereich der Niederterrasse erst in Tiefen von 2m und mehr erbohrt wurden (bei einem Grundwasserstand vor Inbetriebnahme des Wasserwerkes von 0,8 bis 1,3m, zu erkennen am alten Reduktions- und Oxidationshorizont des Bodenprofils), treten sie am Hauptterrassenanstieg bei größeren Flurabständen häufiger und oberflächennäher auf. Sie bewirken dort eine zeitweilige Staunässe des Bodens.

Folgende Bodentypen (vgl. Abb. 10) sind verbreitet, die die natürliche Bodenentwicklung bis zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme des Wasserwerkes widerspiegeln:

Im Bereich der Niederterrasse:

1. Gleye (G3, G4) = geringer Flurabstand ($\leq 1,5m$), Ausgangsgestein: Sandige bis schluffige Lehme, Auelehme der Bachläufe und Niederungen,
2. Podsol-Gleye (pG8) = geringer Flurabstand ($\leq 1,5m$), Ausgangsgestein: Sande, mit und ohne Schluff,
3. Braunerden (B8₁₂) = mittlerer Flurabstand (1,5 bis 3,0m), Ausgangsgestein: Sande, mit und ohne Schluff,
4. Plaggenesche (E8) = großer Flurabstand ($\geq 3,0m$), Ausgangsgestein: Sand ohne Schluff, anthropogen überformt.

Im Bereich der Hauptterrasse:

5. Pseudogley- (s88)
(Para)braunerden (sL4) = großer Flurabstand ($\geq 3,0m$), Ausgangsgestein: Tertiäre Tone und Fließerden, z. T. mit Flug-sandüberdeckung.

An mehreren Stellen des Gebietes wurden Bodenproben entnommen (SUNKEL, 1975) und auf ihre Fähigkeit hin untersucht, im Wasser gelöste Kationen (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ und H^+) an den negativen Sorptionskomplex der im Boden befindlichen Humuspartikel (organische Substanz) und Tonminerale zu binden. Bezeichnend für diese durchweg leichten, sandigen Bodenstandorte ist die überraschend geringe Sorptionskapazität der Bodenkolloide.

Für alle Fein- bis Mittelsande, schluffigen bis lehmigen Sande des Untersuchungsgebietes gilt:

Sorptionskapazität je 100g Boden = 3 bis 5mval

für lehmige Sande, feinsandige Schluffe, sehr schwach humose Feinsande und schluffige Sande:

Sorptionskapazität je 100g Boden = 5 bis 7mval

und für schwach humose und humose Sande:

Sorptionskapazität je 100g Boden = 7 bis 15mval.

(Zum Vergleich:

Sorptionskapazität von Löß-, Lehm- oder Tonböden = 20mval / 100g,

Sorptionskapazität von reiner organischer Subst. = 200mval / 100g).

Daraus geht hervor, daß die Böden im betrachteten Arbeitsgebiet wegen ihres geringen Humusgehaltes kaum in der Lage sind, Pflanzennährstoffe und Salze in nennenswertem Umfang zu adsorbieren und diese daher besonders leicht bei fehlender Vegetation (Winterhalbjahr) und hohen Niederschlägen einer verstärkten Auswaschung von Nährstoffen in das oberflächennah anstehende Grundwasser unterliegen. Lediglich die Esch - Böden weisen auf Grund ihrer 5 bis 15dm mächtigen Humusauflage günstigere Standortbedingungen auf, besitzen jedoch wegen ihrer geringen, flächenhaften Ausbreitung nur untergeordnete Bedeutung.

Wichtig für den Lösungsgehalt des Grundwassers ist das Auftreten

1. insgesamt leichter, gut bis mäßig durchlässiger Böden, deren Standorte auf sandiges Ausgangsmaterial zurückgehen,
2. starker, landwirtschaftlicher Nutzung des Einzugsgebietes mit hohem NO_3^- -Austrag,
3. einer raschen NO_3^- Verlagerung aus dem ungesättigten Bodenbereich ins Grundwasser wegen des geringen Flurabstands.

2.6. Landwirtschaftliche Nutzung

Für die Beurteilung des NO_3^- -Austrags ins Grundwasser ist die landwirtschaftliche Nutzung des Einzugsgebietes ein entscheidender Faktor.

Erhebungen über die Höhe der jährlichen Stickstoffdüngergaben (organische und mineralische Düngemittel) bei wechselnder Art der Nutzung, Besitzverhältnisse und Flächengrößen liegen für die Wirtschaftsjahre 1974/75 und 1976/77 vor. Sie wurden von der Landwirtschaftskammer Westfalen / Lippe in Münster, Kreisstelle Borken, im Rahmen von Geländebegehungen und Umfragen durchgeführt. In Anlage 2 ist die Situation für 1976/77 dargestellt.

Danach entfällt der weitaus größte Teil des Einzugsgebietes auf Acker- und Grünlandparzellen, und geschlossene Waldareale treten nur im Bereich der Hauptterrasse (Konstantinsforst, vgl. Anl. 2) östlich der "Dingdener Höhen" auf.

Besonders in der Nähe der Brunnengalerie, einschließlich der Schutzzone II, herrschen Ackerflächen vor.

Für den Stickstoff - Düngerauftrag (N-Dünger) gelten folgende Maßstäbe:

1. Geschlossene Waldareale erhalten keine künstlichen Düngerzuwendungen.
2. Grünlandbereiche (Wiesen- und Weidewirtschaft) erhalten in der Regel nur geringe Düngerzuwendungen.
Die für Mussum ermittelten Werte von 0 bis 300kg N / (ha . Jahr) (vgl. Anl. 2) sind nach SUNKEL (1976) als sehr hoch zu bezeichnen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß derart hohe N-Aufträge bei einer ganzjährig geschlossenen Pflanzendecke (Grasbewuchs) bei fehlendem Umbruch durch Pflügen relativ gut vom Boden aufgenommen werden und der Stickstoff in erster Linie im Humus organisch festgelegt und somit einer Auswaschung entzogen wird.

3. Bei Ackerflächen muß unterschieden werden zwischen:

a. Ackerland - normal genutzt (Getreide- mit Zwischenfruchtanbau).

Darunter fallen alle Ackerflächen mit Ausnahme der in Anl. 2 durch Schraffur gekennzeichneten Bereiche. Der mittlere N-Auftrag dieser Flächen betrug 100 bis 300kg N / (ha . Jahr) und nur wenige Flächen unterlagen einer höheren N-Zufuhr.

b. Ackerland - intensiv genutzt.

Diese Angaben beziehen sich auf die in Anlage 2 schraffierten Bereiche. Hier herrscht ein intensiv betriebener Feldgemüseanbau für die Tiefkühlkostindustrie vor. Wichtige Anbausorten sind Grünkohl, Porree, Rotkohl und Spinat, wobei letzterer oft dreimal im Jahr (1974, 1975) geerntet wird.

Diese Fruchtfolge setzt eine verstärkte, maschinelle Bearbeitung des Bodens mit mehrmaligem Umbruch der Ackerkrume pro Jahr voraus. Ursache für die im Sickerwasser unter diesen Flächen gemessenen, hohen NO_3^- -Konzentrationen können nach SUNKEL (1976) sowohl die zugeführten N-Düngermengen sein (direkte Auswaschung bei einem N-Auftrag von 600 bis 700kg N / (ha . Jahr), als auch auf indirektem Wege über eine N-Mobilisierung von im Boden, besonders im Humus aus voraufgegangenen Jahren festgelegtem Stickstoff infolge der intensiven Bearbeitung und Belüftung des Bodens erfolgen.

Die unter diesen Umständen starke Störung der mikrobiellen Tätigkeit im Wurzelraum bei einer Verarmung des Bodens an Humusbestandteilen erklärt die gerade in den Wintermonaten zu beobachtenden, nitratreichen Sickerwasserschübe bei fehlendem oder stagnierendem Pflanzenbewuchs.

Nach Informationen der Bäuerlichen Bezugs- und Absatzgenossenschaft e. V., Dingden ist die Nachfrage nach mineralischen Düngemitteln seit der Mitte der 60er Jahre erheblich angestiegen. Abbildung 11 gibt einen graphischen Überblick.

Die einzelnen Düngerarten sehen wie folgt aus:

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| ① Thomasmehl | ⑦ Volldünger 10/8/18 |
| ② Hüttenkalk | ⑧ Düngekalk |
| ③ Kalkammonsalpeter | ⑨ Stickstoff - Kali |
| ④ Magnesia - Kainit | ⑩ Volldünger - chloridarm |
| ⑤ Kalisalz (MgO) | ⑪ Kalisalz 40er |
| ⑥ Kalkstickstoff | ⑫ Rest (6 Arten) |

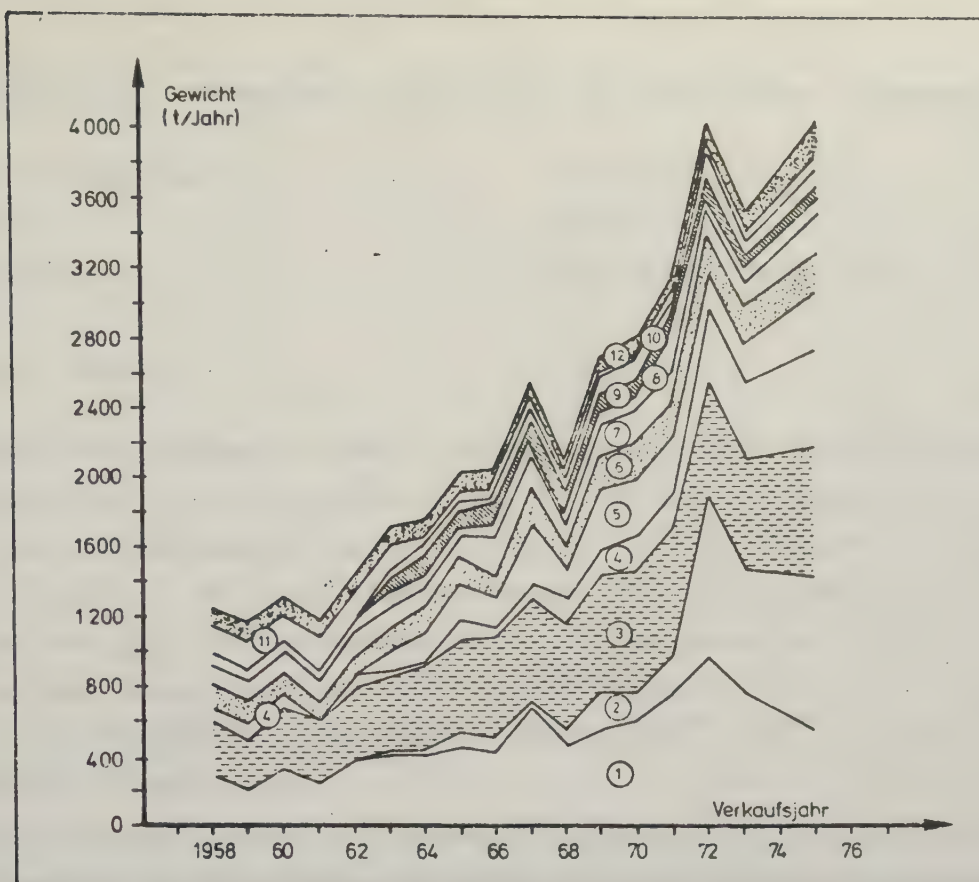


Abb. 11: Jährlich verkaufte Mineraldüngermengen der Bäuerlichen Bezugs- und Absatzgenossenschaft e. V., Dingden (Erläuterung siehe Text)

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die mittlere, chemische Zusammensetzung der in Mussum gebräuchlichsten Mineraldünger.

Düngerart \ Bestand- teil (Gew.%)	N	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl
1	0	45				15	0
2	0	42					0
3	21-26	14					0
4	0	0	6	12	24		9
5	0	0	5	40			30
6	21	40					0
7	10	14		18		8	15
8	0	65-80					0
9	16	0		24			18
10	12	7		17		12	
11	0	0		40			30

Tab. 2: Mineraldünger und ihre chemische Zusammensetzung

Die restlichen (12) Düngerarten setzen sich im wesentlichen zusammen aus:

Schwefelsaurem Ammoniak	21% NH_4^+
Kalksalpeter	15,5% N
Stickstoffmagnesia	20% N, 8% MgO , 0,2% Cu
und dem	
Kupferdünger Exello	2,65% Cu .

Neben diesen Mineraldüngern kommen organische Dünger (vor allem Stalldung wie Mist, Jauche (Urin) und Gülle (Mist + Wasser)) in größeren Mengen zum Einsatz.

Es ist von Bedeutung, daß der Stickstoff in allen Düngemitteln immer als NH_4^+ bzw. NO_3^- -Ion (z. B. im Kalkammonsalpeter: 74% NH_4NO_3 , 25% CaCO_3 , 1% Restbestandteile) vorliegt. Da im Grundwasser nur NO_3^- von Bedeutung ist, ist zu vermuten, daß NH_4^+ im Boden adsorbiert oder zum NO_3^- nitrifiziert wird.

Von den in den Düngemitteln vorhandenen Kationen (Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ etc.) läßt sich hauptsächlich K^+ nachweisen.

Aus den aufgeführten Gründen der Bodenverhältnisse und der landwirtschaftlichen Nutzung liegt der Verdacht nahe, die Veränderung des Mussumer Grundwassers besonders auf die intensiv durch Feldgemüseanbau genutzten Flächen des Einzugsgebietes zurückzuführen, weil sie in Verbindung mit hohem Düngemiteleinsatz, starker mechanischer Bearbeitung des Bodens einen hohen Stoffaustrag ins oberflächennah anstehende Grundwasser bewirken können.

2.7. Hydrochemische Situation des Wasserwerkes

Seit dem Jahre 1911 ist die Grundwasserfassung im Wasserwerk Mussum über 2 Heberketten mit 18, seit 1921 dem gesteigerten Bedarf entsprechend mit 23 Förderbrunnen aufgenommen worden.

Gerade in den letzten Jahren ist

1. eine langfristige Zunahme der wichtigsten, im Grundwasser gelösten Stoffe (vgl. Abbildung 12) wahrnehmbar und
2. eine kurzzeitige Erhöhung bestimmter Wasserinhaltsstoffe, z. B. Nitrat (vgl. Abbildung 13) zu beobachten.

Bei stetigem Konzentrationsanstieg vieler gelöster, anorganischer Stoffe (in abnehmender Reihenfolge: NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{--} , Mn, Ca^{++} , Mg^{++} und Fe) ist eine langfristige Abnahme nur bei der organischen Substanz (KMnO_4 -Verbrauch) nachweisbar.

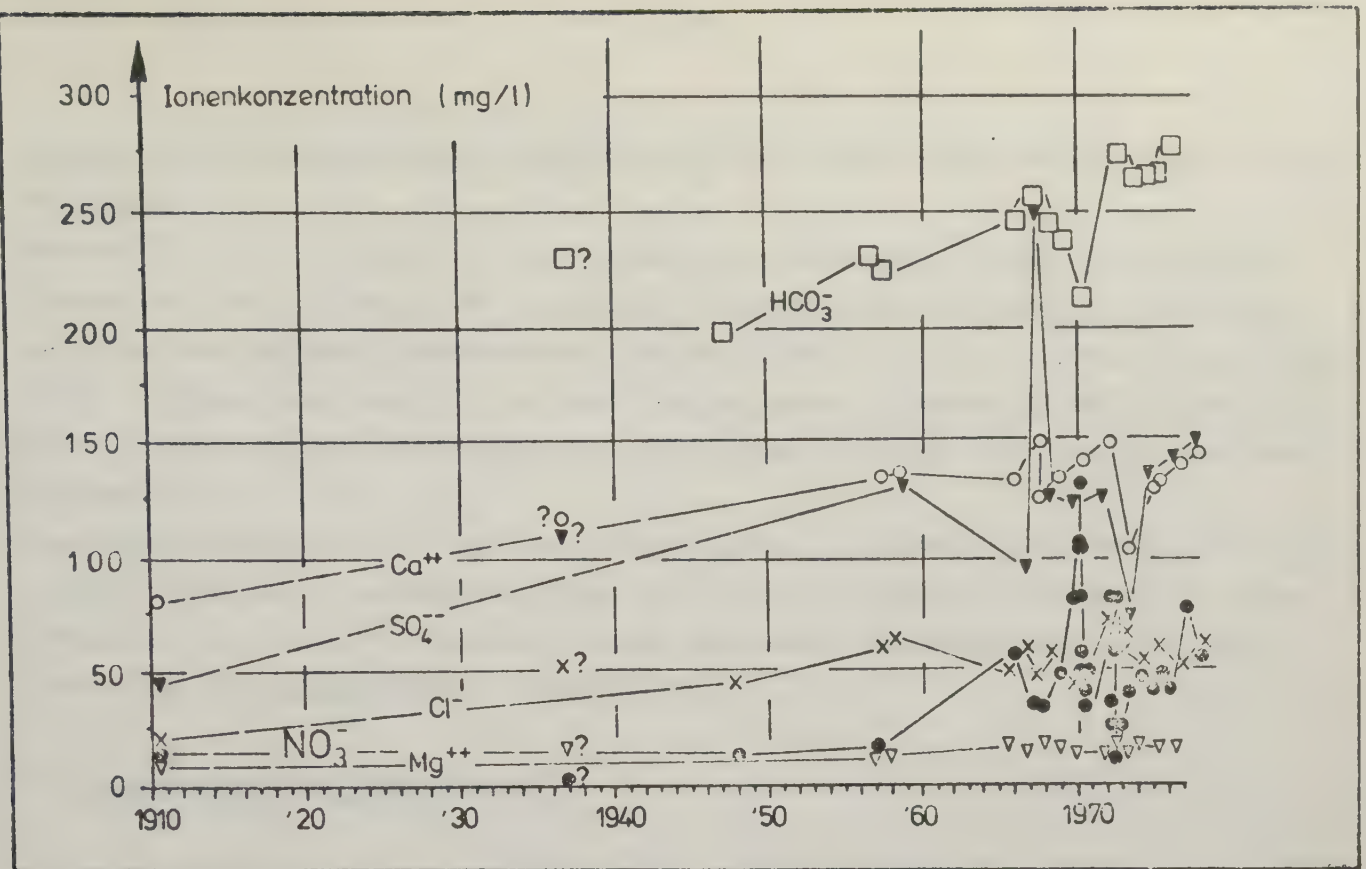


Abb. 12: Anstieg des Lösungsgehaltes im Mussumer Grundwasser seit dem Jahre 1911

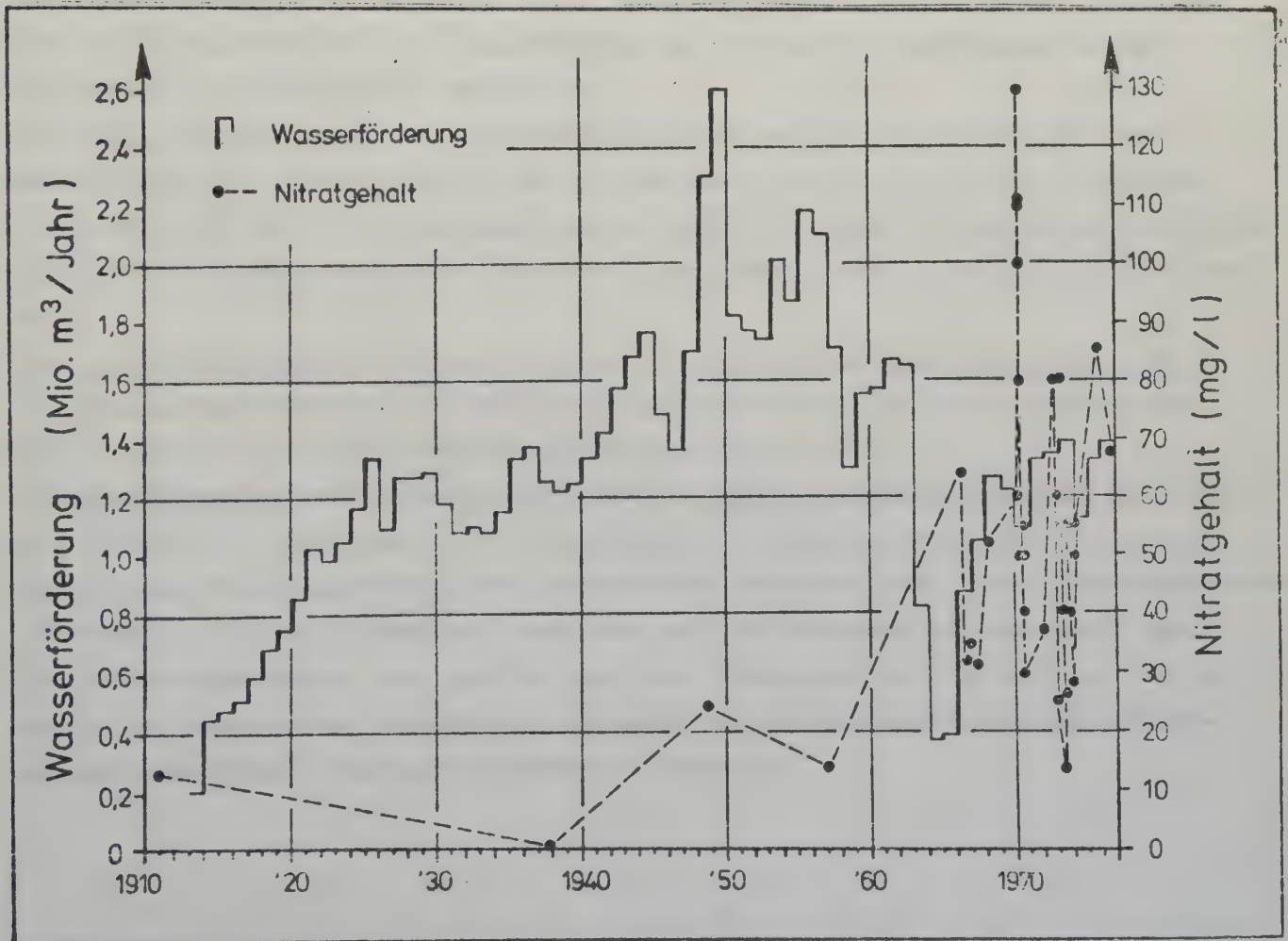


Abb. 13: Zeitliche Entwicklung der Wasserförderung und des Nitratgehaltes im Mussumer Grundwasser seit dem Jahre 1911

Namentlich der Anstieg bei Cl^- , NO_3^- und SO_4^{--} hat sich in der letzten Zeit mehr als verdoppelt.

Während Fe und Mn ständig die von der WHO aus technischen Gründen festgelegten Grenzwerte (Fe = 0,01mg/l, Mn = 0,05mg/l) überschreiten und daher im Werk durch entsprechende Aufbereitungsmaßnahmen (Oxidation mit Fällung in Schnellfilteranlagen durch Einblasen von Preßluft) entfernt werden müssen, übersteigt NO_3^- die aus toxischen Gründen festgelegten Grenzwerte (WHO: 50mg/l, TV der BRD: 90mg/l) zumindest zeitweise.

Das Nitratproblem tauchte bei diesem Wasserwerk zum erstenmale im Jahre 1970 auf, als auf Grund einer betriebsbedingten Rücknahme der Förderung 130mg NO_3^- im Liter Rohwasser (vgl. Abb. 13) gemessen wurden und darauf die Förderung im März des Jahres kurzzeitig eingestellt werden mußte.

3. Hydromechanische Überlegungen

3.1. Strömungsverhalten von Grundwasser im Einzugsbereich A

Nach den Betrachtungen zu Kapitel 2.2. (Hydrogeologische Verhältnisse) läßt sich für den Einzugsbereich A des Wasserwerkes das Prinzip der Grundwasserströmung allgemein nach Abbildung 14 darstellen.

Die Horizontalkomponente der Grundwasserströmung entspricht bei der geringen Mächtigkeit des Strömungsfeldes dem hydraulischen Gradienten an der Grundwasseroberfläche und wird zur Brunnengalerie hin ständig größer, da jeweils das oberstrom versickerte Wasser durch jeden Querschnitt des Grundwasserleiters hindurchfließen muß.

Die Vertikalkomponente entspricht an der Grundwasseroberfläche dem Betrag der Grundwasserabstandsgeschwindigkeit der Versickerung (ca. 1m pro Jahr) und nimmt bis in den Bereich der Grundwassersohlfäche auf Null ab.

Die Resultierende beider Komponenten gibt die wahre Grundwasserbewegung nach Betrag und Richtung in Abhängigkeit des Horizontal- und Vertikalvektors an. Das bedeutet, daß ein der Grundwasseroberfläche zusickerndes Wasserteilchen durch den mechanischen Transport auf einer parabelähnlichen Bahn zum Förderbrunnen hin verlagert wird. Da die Durchlässigkeit des Aquifers nahe der Grundwassersohle am größten ist, wird dort eine Scharung der Stromlinien bei hoher und mit Annäherung an die Brunnengalerie steigender Fließgeschwindigkeit verursacht.

Prinzip der Grundwasserströmung zu den Förderbrunnen des Wasserwerkes

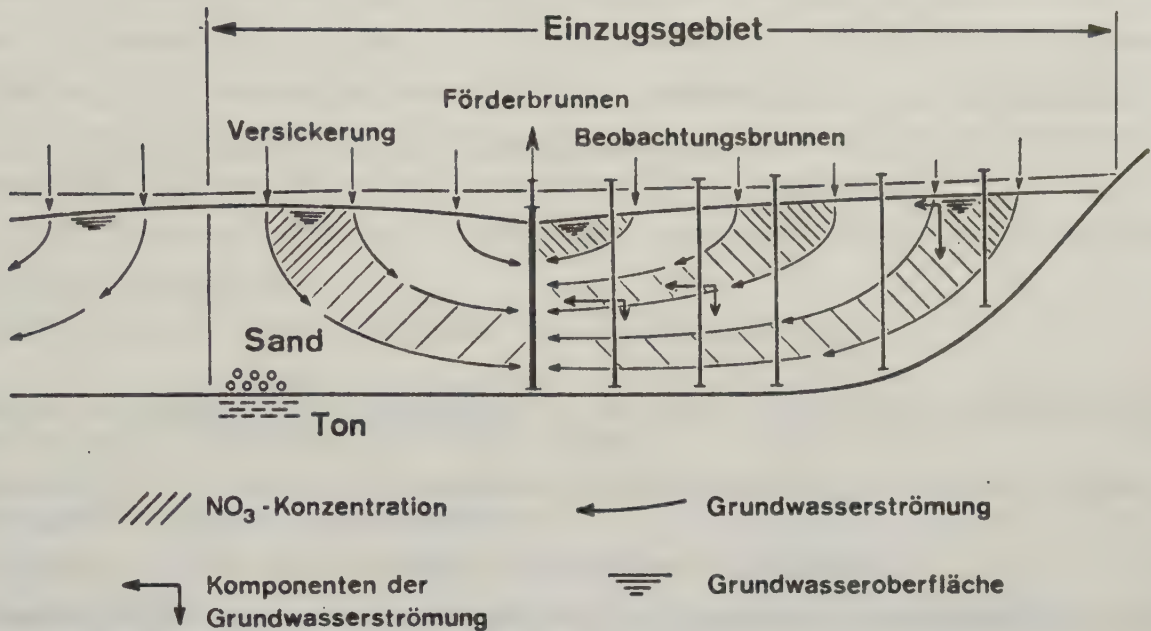


Abb. 14: Prinzip der Grundwasserströmung zu den Förderbrunnen des Wasserwerkes, gültig für den Einzugsbereich A

Ein Beobachtungsbrunnen, der nahe der Brunnengalerie eingerichtet ist, zeigt demnach eine hydromechanisch bedingte, horizontale Schichtung (vgl. Abb. 14), die folgende Rückschlüsse zuläßt:

1. Nahe der Grundwassersohle entnommenes Wasser stammt aus einem am weitesten entfernt liegenden Teil des Einzugsgebietes und besitzt auf Grund seines langen Fließweges ein relativ hohes Alter.
2. Nahe der Grundwasseroberfläche strömendes Wasser ist demzufolge direkt oberhalb versickert und ist als "junges" Wasser anzusprechen.

Es ergibt sich somit, daß jedem Punkt des Grundwasserleiters ein definierter Fließweg der Wasserteilchen und damit ein bestimmtes Einzugsgebiet an der Erdoberfläche im stromauf liegenden Teil zugeordnet werden kann.

Für jede Entnahmetiefe der Brunnen läßt sich damit eine Aussage treffen über die Herkunft von chemischen Wasserinhaltsstoffen.

3.2. Das Versuchsfeld - Lage und Aufgabe

Zur Kontrolle der hydromechanischen Verhältnisse und zur quantitativen Feststellung des Einflusses intensiver, landwirtschaftlicher Nutzung der Erdoberfläche auf das Grundwasser wurde Anfang 1974 ein zur ständigen Untersuchung des Grund- und Bodenwassers vorgesehenes Versuchsfeld in Zusammenarbeit mit der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz Essen in unmittelbarer Nähe der Brunnengalerie (Einzugsgebiet des Förderbrunnens 14) angelegt.

Die Lage des Versuchsfeldes ist in Abbildung 8 eingezeichnet, ein hydrogeologisches Profil weist Anlage 3 aus.

Im einzelnen war es Zweck und Aufgabe dieser Versuchsfläche:

1. Messung von hydraulischen Gradienten in den dazu installierten Grundwassermeßstellen PEU 7, PEU 8 und PEU 9 (vgl. Anlage 3)
2. Regelmäßige, schichtweise Entnahme von Grundwasserproben mit anschließender, chemischer Analyse in den Meßstellen
3. Ermittlung der auf der Anbaufläche betriebenen Fruchtfolge
4. Erfassung aller durch die Landwirtschaft aufgetragenen Düngermengen unter besonderer Berücksichtigung von N-Düngern
5. Entnahme und Analyse von Sickerwasserproben aus 1,8m Tiefe (unterhalb des Wurzelraumes, oberhalb der Grundwasseroberfläche) zur Bestimmung der durch Auswaschung ins Grundwasser transportierten Nitratmengen
6. Messung der den Boden an der Sickerwassermeßstation durchfließenden Sickerwassermenge mit Hilfe von Porenwasserdruckmessungen.

3.3. Fließgeschwindigkeit und Verweildauer des Grundwassers im Einzugsgebiet A des Wasserwerkes

Um die aus Körnungskurven und Pumpversuchen ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte (k_f) zu überprüfen, wurde vom 16. 12. 1974 bis zum 04. 04. 1975 ein Färbeversuch in mittlerer Aquifer - Tiefe auf dem Versuchsfeld zwischen dem Grundwasserbeobachtungsbrunnen PEU 3 und PEU 5 (vgl. Anlage 3) durchgeführt.

Dabei ergab sich ein mittlerer Durchlässigkeitsbeiwert $k_f = 0,09 \text{ cm/sec}$ (für einen Porenanteil $n = 0,25$, vgl. Anlage 4). Die Fließdauer von 108 Tagen für eine Strecke von 154m beweist, daß auch unter ungünstigen Betriebsverhältnissen (maximale Förderkapazität des Wasserwerkes bei maximaler Grundwasserabsenkung und hoher Fließgeschwindigkeit) die Schutzzone II (50 Tage Verweildauer) ausreichend groß bemessen ist.

Um die Größenordnung der längsten Verweildauer von Wasser im Grundwasserleiter abschätzen zu können, bieten sich folgende 2 Möglichkeiten an:

1. Färbeversuch (vgl. Anlage 4), dieser ist jedoch für das gesamte Einzugsgebiet nicht durchführbar.
2. Bei einer Größe des Einzugsgebietes A von $4,1 \text{ km}^2$ und einer mittleren, grundwassererfüllten Mächtigkeit des Aquifers von 12m ergibt sich bei einer nutzbaren Porosität des Gesteins von 25% ein gespeichertes Wasservolumen von ca. 12 Mio. m^3 . Dieser Wasservorrat würde bei einer konstanten Förderung des Wasserwerkes in Höhe von $1,5 \text{ Mio. m}^3$ im Jahr, ohne Berücksichtigung weiterer Niederschläge oder sonstiger Grundwasserzuflüsse nach längstens 8 Jahren erschöpft sein.

3.4. Abstandsgeschwindigkeit des Sickerwassers

Um die Abstandsgeschwindigkeit von Sickerwasser im ungesättigten Bodenbereich abschätzen zu können, wurde auf der Versuchsfläche zu Beginn des Wasserwirtschaftsjahres 1976/77 ein Färbeversuch durchgeführt (vgl. Anlage 4).

Der auf die Erdoberfläche aufgebrachte Farbstoff (Pyranin) wurde demzufolge nach einer Sickerzeit von $\Delta t = 53$ Tagen Ende Dezember 1976 in einer Tiefe von 1,8m als Farbmaximum ermittelt. Daraus resultiert eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Sickerwassers von fast 1m pro Monat oder ca. 12m pro Jahr.

4. Hydrochemische Untersuchungsmethoden

4.1. Meßeinrichtungen, Probenahme und Meßdaten

Im Rahmen des Projektes wurden seit dem 1.1.74 umfangreiche Messungen durchgeführt. Dabei entfielen auf

den Deutschen Wetterdienst
die Stadtwerke Bocholt GmbH

die Landesanstalt für Immissions- und
Bodennutzungsschutz
das Hygiene - Institut / Gelsenkirchen
die Ruhr - Universität Bochum

Klimadaten
regelmäßige Grundwasser-
messungen
Sickerwassermessungen
Wasseranalysen
Einzelmessungen und
Datenverarbeitung

Um eine genauere Kenntnis der hydrochemischen Eigenschaften des Grundwassers an bestimmten Stellen des Grundwasserleiters zu erhalten, wurden an vielen Stellen im Arbeitsgebiet Einrichtungen zur Probenahme neu geschaffen. Es war dabei wichtig, die Entnahmestellen möglichst gleichmäßig über das gesamte Einzugsgebiet zu verteilen, da zu erwarten war, daß eine stoffliche Verteilung innerhalb des Grund-

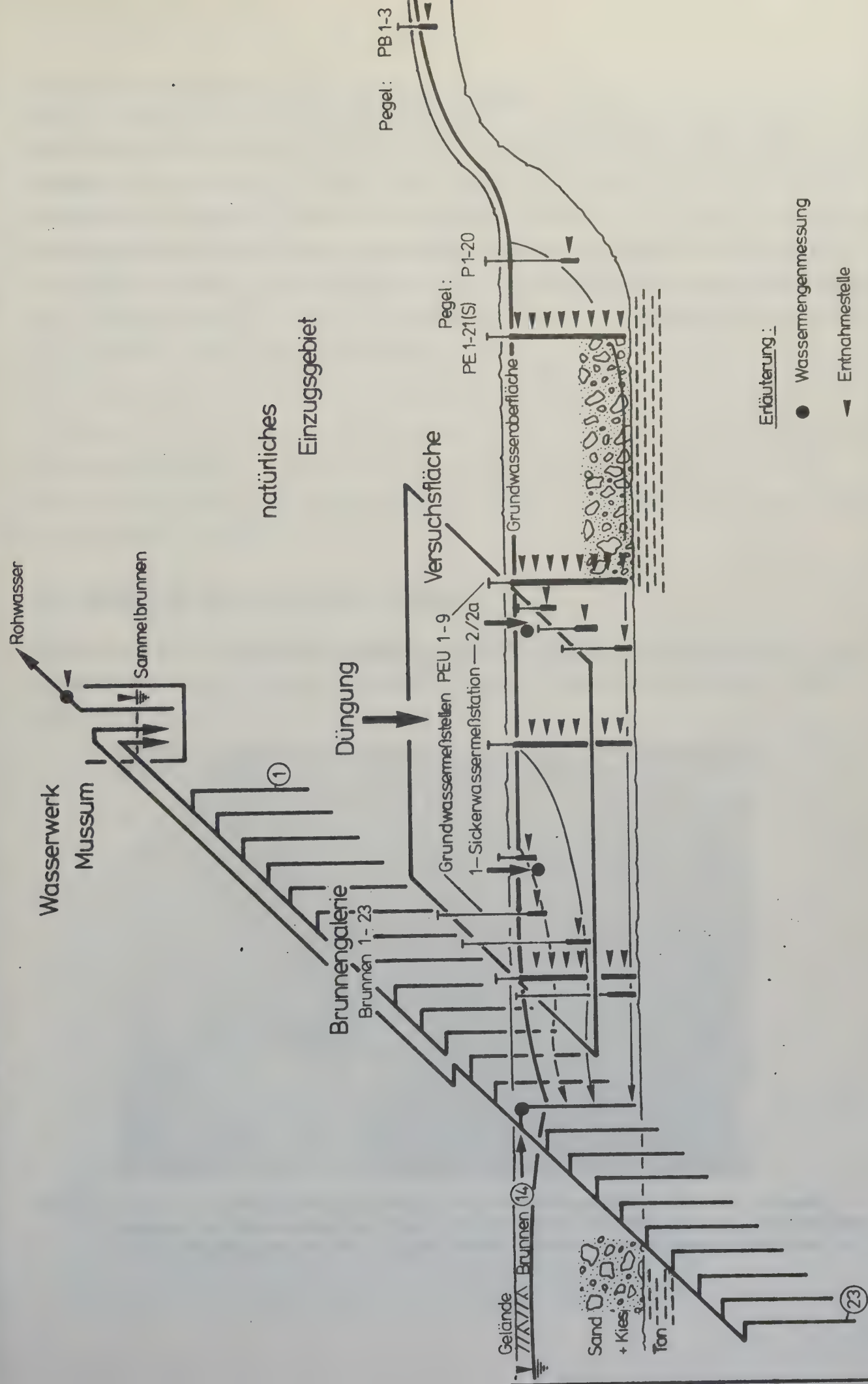


Abb. 15: Schematisch dargestellte, räumliche Anordnung der Grundwassermeßstellen im Einzugsgebiet des Wasserwerkes, insbesondere im Bereich der Versuchsfläche

wasserleiters räumlich sehr verschieden vorlag.

Es war außerdem wichtig, in einem Bereich den Weg des Wassers vom Ort der versickernden Niederschläge bis hin zur Einspeisung ins Leitungsnetz zum Endverbraucher zu verfolgen, um Aussagen über Herkunft von Nitrat und anderen Wasserinhaltsstoffen machen zu können und chemische Reaktionen, wie sie mit zunehmendem Alter des Wassers während der Bodenpassage feststellbar waren, in ihrem Verlauf verfolgen zu können. Dazu wurde der Bereich der Versuchsfläche unmittelbar östlich der Fassungsanlage (vgl. Abb. 15) ausgewählt. Darin ist die räumliche Verteilung der Meßstellen schematisch dargestellt.

Die in der Brunnengalerie mit dem Grundwasser gehobenen Inhaltsstoffe stellen die Summe aller im Einzugsgebiet eingetragenen Stoffmengen dar und besitzen daher wesentliche Bedeutung bei der Beurteilung der Grundwasserqualität.

4.2. Geräte für die Probenahme im Gelände

Zur Gewinnung von Sickerwasserproben standen im Bereich des Versuchsfeldes zwei Sickerwassermeß- und -entnahmestationen der LIB / Essen zur Verfügung. Bild 1 zeigt eine der beiden Stationen.

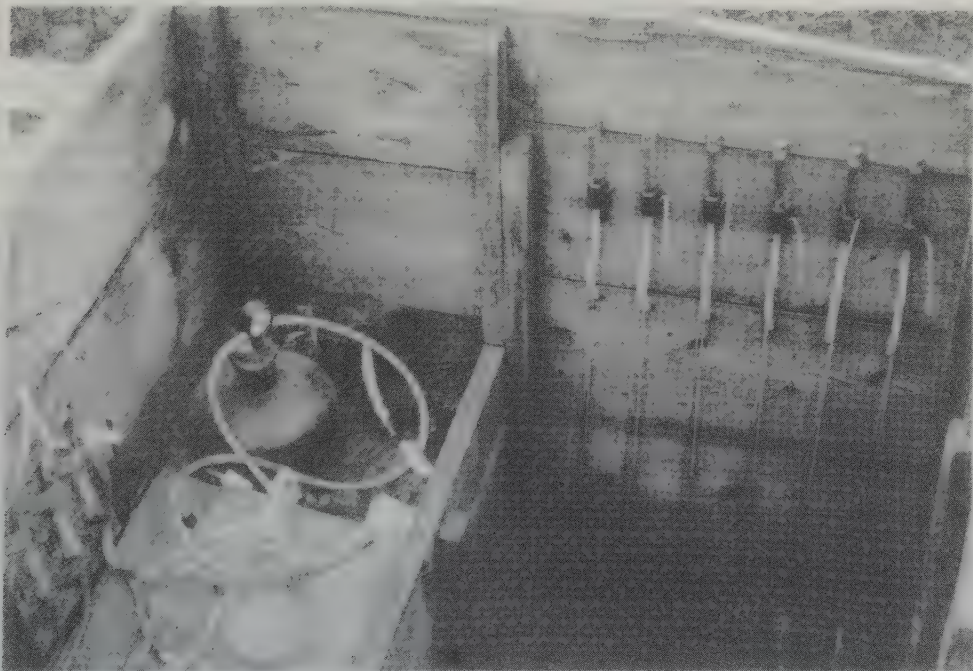


Bild 1: Blick in eine Sickerwassermeß- und -entnahmestation der LIB / Essen. Rechts die Anordnung der Tensiometer, links die Vorrichtung zur Entnahme von Sickerwasser durch Anlegen eines Vakuums (Erläuterung siehe Kap. 4.2.)

Die Entnahme von Bodenwasser erfolgte mit Hilfe von Saugkerzen aus porösem Nickel - Sintermetall. In einer Bodentiefe von 1,7 und 1,9m (ergibt Mittelwert für 1,8m Meßtiefe) vergraben, wird an diese mittels eines dünnen Verbindungsschlauches von außen her ein Vakuum angelegt. Auf diese Weise ist es möglich:

1. Sickerwasserproben dem ungesättigten Bodenbereich zu entnehmen und damit die Stoffkonzentration und speziell die NO_3^- - Konzentrationen im Sickerwasser unter intensiv landwirtschaftlich genutzter Fläche in Abhängigkeit von Fruchtfolge, Düngung, Klima und bodenspezifischen Eigenschaften zu erfassen,
2. Messungen von im Boden auftretenden Saugspannungen in Abhängigkeit von der Durchfeuchtung des Bodens durchzuführen, um Aussagen über die Richtung und Größe des Sickerwasserflusses und damit der zeitlichen, vertikalen Stoffverlagerung zu ermöglichen.

Die Messung der Saugspannung selbst erfolgt mit Tensiometern (U - förmig gebogene Hg - Kapillare).

Diese Meßmethode wurde von STREBEL, RINGER & GIESEL (1973) beschrieben. Ihr liegt das DARCY'sche Gesetz zugrunde, wonach der

$$\text{Wasserfluß } v = -k(\gamma) \cdot i \quad \text{ist} \quad \dots\dots\dots(1)$$

es bedeuten: k = ungesättigte Leitfähigkeit des Bodens,
 γ = Kapillarpotential, ausgedrückt durch die Wasserspannung im Boden,
 i = hydraulischer Gradient.

Der Ausdruck $k(\gamma)$, der die Leitfähigkeit des Bodens in Abhängigkeit seines Wassergehaltes beschreibt, wird hierbei nicht wie der k_f - Wert im gesättigten Bereich als Konstante, sondern als Variable aufgefaßt (Durchlässigkeit = $f(\text{Wassergehalt bzw. Spannung})$). Die Wasserspannung und damit der hydraulische Gradient werden mit Hilfe der Tensiometer direkt gemessen, wobei bei positiv aufwärts gemessener Tiefe positiv hydraulische Gradienten eine abwärts gerichtete Wasserbewegung anzeigen, negative eine aufwärts gerichtete.

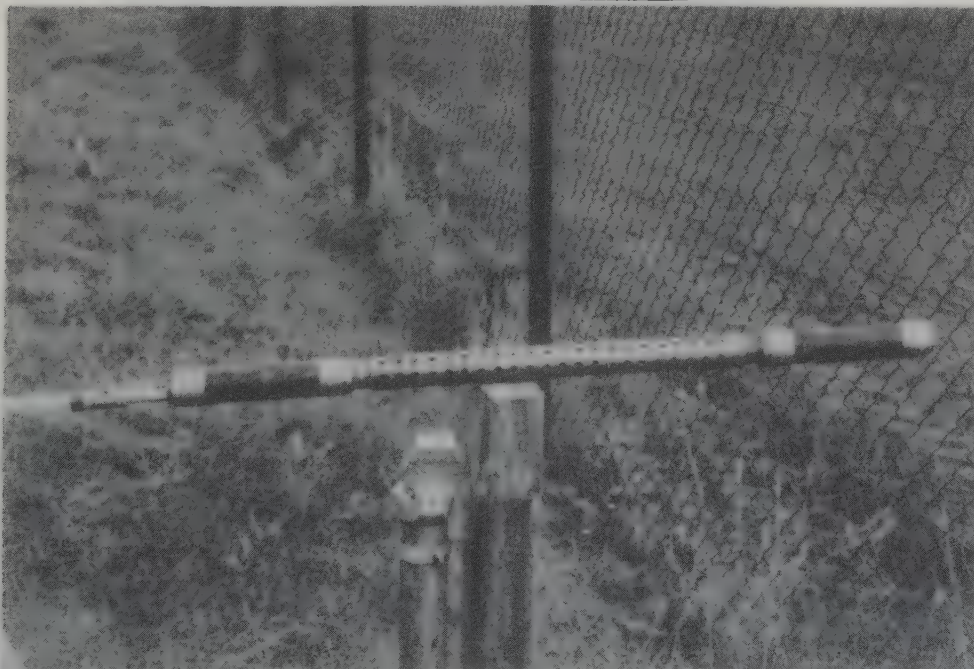


Bild 2:
Der "Doppelpacker"
nach QBERMANN, 1976

Um Grundwasser schichtweise den zahlreichen, über die gesamte Tiefe verfilterten Pegeln entnehmen zu können und dabei zu verhindern, daß Wasser unterschiedlicher Tiefen miteinander vermischt wird, wurde eine spezielle Entnahmetechnik zur Schichtmessung entwickelt (OBERMANN, 1976).

Kernstück ist dabei der "Doppelpacker", wie er im Bild 2 dargestellt ist. Es handelt sich um ein für den Wassereintritt durchlöcherter 1m langes Messingrohr von 45mm Durchmesser, das in den Brunnen eingeführt wird. An seinem oberen und unteren Ende sind 250mm lange Gummimanschetten angebracht, die sich über eine Schlauchleitung von außen her mit Preßluft aufweiten lassen. Sie legen sich an die Innenwandungen des Brunnenfilterrohres an und trennen somit einen Entnahmeabschnitt zwischen den Manschetten vom übrigen Brunnen ab.

Mit Hilfe einer Saugpumpe und vorgeschaltetem Durchlaufgefäß können auf diese Weise Wasserproben zur Bestimmung der ionar gelösten Bestandteile gewonnen werden (Bild 3), wobei von Vorteil ist, daß das Wasser vor Passieren der Pumpe, wo es durchmischt und erwärmt würde, entnommen werden kann.

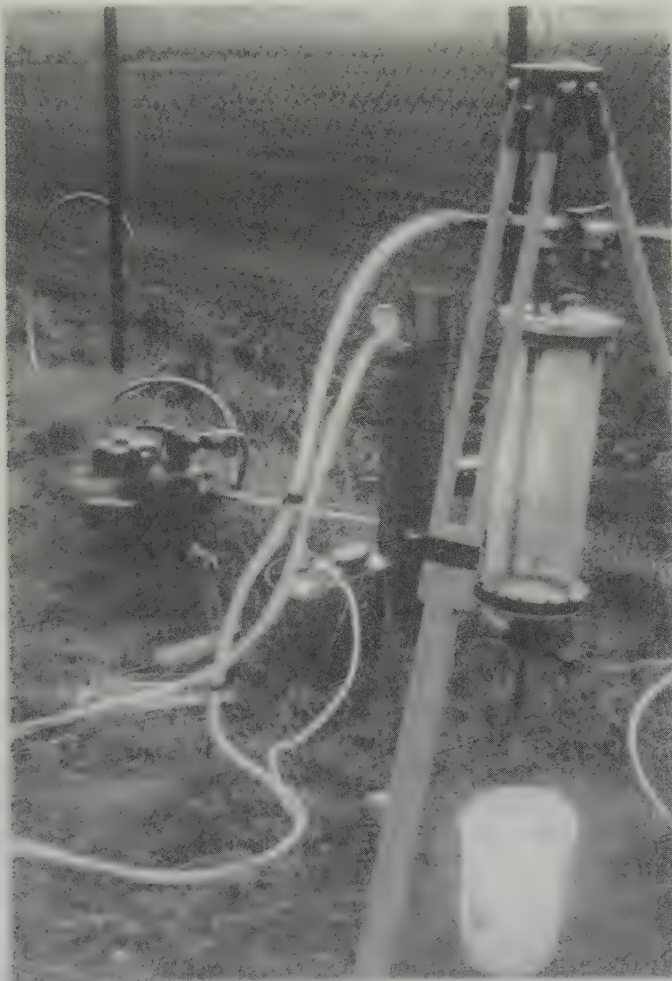


Bild 3:

Die Entnahmeanordnung mit Saugpumpe, Durchlaufgefäß und Fußluftpumpe mit Manometer zum Aufblasen der Packermanschetten im Brunnen

Während des Abfüllvorganges in Flaschen kann dann bereits das Klarpumpen der nächsten Entnahmetiefe erfolgen.

Um die im Wasser gelösten Gase und von ihnen abhängigen Größen (O_2 , CO_2 , pH - Wert, Redox-Potential E_h und die temperaturabhängige, elektrolytische Leitfähigkeit) exakt messen zu können, wird auf den "Packer" eine Unterwasser-Schwingankertauchpumpe aufgesetzt. Das geförderte Wasser wird bei Abschluß von der Atmosphäre aus den Entnahmebrunnen direkt einem Meßblock zugeführt (Bild 4).

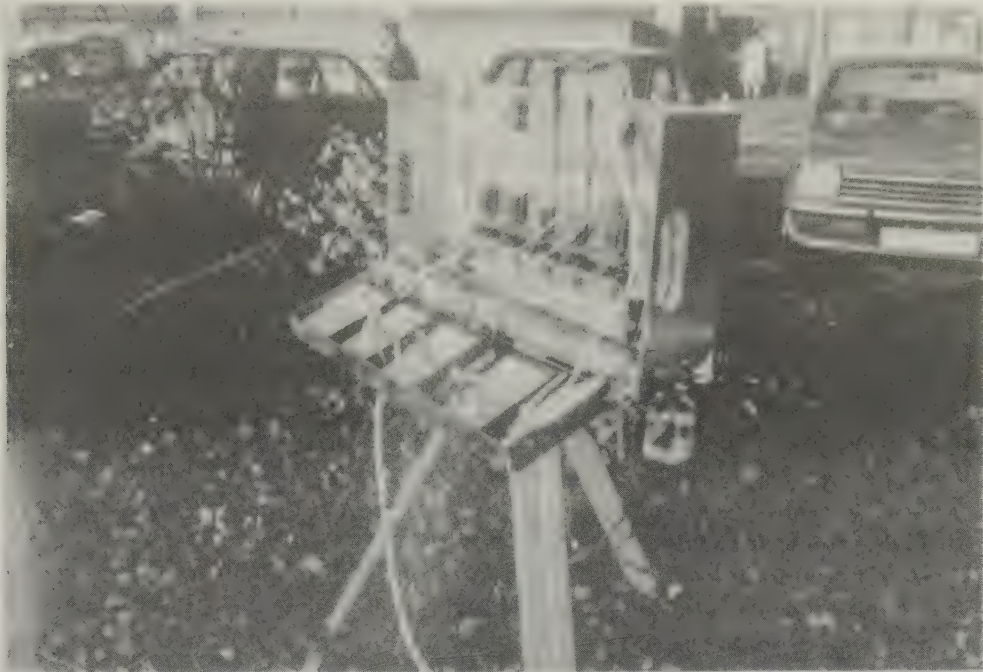


Bild 4: Der Meßblock, bestückt mit Meßgeräten und Sonden (Erläuterung s. Text)

Dort wird elektrometrisch mit Hilfe von Sonden, die ständig von dem frisch geförderten Grundwasser umspült werden, die oben aufgeführten Kennwerte ermittelt und abgelesen. Zusätzlich wird die Grundwassertemperatur und die Meßtemperatur festgehalten, um Korrekturen bei den temperaturabhängigen Größen pH - Wert, E_h - Wert und der Leitfähigkeit vornehmen zu können.

An der rechten Seite des Meßblocks (vgl. Bild 4), am Wasserauslauf, ist die gasfreie Entnahme von Wasserproben für folgende Analysengänge vorgesehen:

- Bestimmung der Acidität (Säureverbrauch = gebundenes CO_2)
- Bestimmung der Alkalität (Basenverbrauch = freies CO_2)²
- Bestimmung des kalkaggressiven CO_2 n. HEYER (Zusatz von Marmorpulver).

5. Auswertung der Ergebnisse

5.1. Diskussion der Wasseranalysen

Nach CZERATZKI (1973) läßt sich aus der Sicht der Landwirtschaft für westeuropäische Klimaverhältnisse eine Abfolge wesentlicher Einflußgrößen aufstellen, die

einen direkten Bezug zwischen landwirtschaftlicher Nutzung und N - Auswaschung aus Böden durch Sickervorgänge herstellen (in der Reihenfolge abnehmender Wichtigkeit):

- a. Art und Dauer des Bewuchses
- b. Bodenart und Durchlässigkeit des Bodens
- c. N - Mobilisierungs- und -Festlegungsvermögen (biologische Aktivität)
- d. Aktuelle N - Düngung (Höhe, Düngersorte, Zeitpunkt der Düngung).

5.1.1. Grundwasseranalysen der Versuchsfläche aus den Jahren 1974/77

Unter diesen Gesichtspunkten wurden Untersuchungen auf dem Versuchsfeld zur Klärung des NO_3^- -Austrags durchgeführt. Die Ergebnisse dieser zeitlich unterschiedlichen Schichtmessungen der Brunnen PEU 7, 8 und 9 sind in Anlage 5, 6 und 7 dargestellt. Aus diesen Angaben geht hervor, daß Wasserproben, die aus tieferen Bereichen des Grundwasserleiters stammen, über den gesamten Meßzeitraum gleichmäßig geringe NO_3^- -Konzentrationen von weniger als 90mg/l aufweisen (vgl. Anlage 5). Dagegen liegen die NO_3^- -Werte nahe der Grundwasseroberfläche durchweg deutlich hoch mit Konzentrationen von über 300mg/l.

Ein zum Vergleich oberhalb der Versuchsfläche eingerichteter Brunnen PEU 9 (vgl. Anlage 3) zeigt dagegen über die gesamte Entnahmetiefe durchweg geringe Nitratkonzentrationen. Daraus folgt unter Berücksichtigung der Grundwasserströmung (vgl. Kap. 3.1.), daß das in den tieferen Bereichen des Grundwasserleiters abströmende, nitratarme Wasser aus dem grünlandreichen, östlich vom PEU 9 gelegenen Gelände (vgl. Anlage 2) stammen muß und von nitratreichem Grundwasser durch Zuckering aus der landwirtschaftlich durch Feldgemüseanbau genutzten Fläche überlagert wird. Diese Situation ist in Anlage 3 deutlich gemacht. Vergleicht man daraufhin den Lösungsgehalt des aus dem Grünlandbereich stammenden Grundwassers mit dem aus der Versuchsfläche, so zeigt sich:

1. Die zeitlich konstante Grenze zwischen Wasser mit normalem und überhöhtem Lösungsgehalt (vgl. Anlage 3)
2. Verbunden mit einer Konzentrationserhöhung bei NO_3^- die gleichzeitige Veränderung von anderen Wasserinhaltsstoffen, besonders von NO_2^- , Ca^{++} , K^+ und NH_4^+ .

Die Tabelle 3 gibt die Differenzen zwischen dem Lösungsgehalt von Ackerland (intensiv genutzt) und Grünland im Bereich der Versuchsfläche für wichtige Kationen und Anionen (1975 bis 1977) an.

Differenzen (Ackerland - Grünland) Versuchsfeld			
NO_3^-	: + 2,090mval/l	Ca^{++}	: + 1,366mval/l
NO_2^-	: + 0,002mval/l	Mg^{++}	: - 0,027mval/l
Cl^-	: - 0,319mval/l	Na^+	: - 0,750mval/l
SO_4^{--}	: - 0,191mval/l	K^+	: + 0,298mval/l
HCO_3^-	: - 0,750mval/l	NH_4^+	: + 0,001mval/l
Summe	: + 0,832mval/l	Summe	: + 0,888mval/l

Tab. 3: Differenzen des Lösungsgehaltes von Ackerland - Grünland auf der Versuchsfläche

Aus dieser Aufstellung wird deutlich, daß bei einer entscheidenden Zunahme von Nitrat in Verbindung mit Ca^{++} die Ionenbilanz dadurch wieder ausgeglichen wird, daß HCO_3^- , Cl^- und SO_4^{--} in Verbindung mit Na^+ entscheidend vermindert werden. Bemerkenswert an der Abnahme von Na^+ ist die starke Zunahme von K^+ .

Für die auf der Versuchsfläche stehenden, mit kurzen Filterstrecken versehenen Brunnen PEU 1 bis 6 (vgl. Anlage 3) und den Förderbrunnen 14 läßt sich der zeitliche Verlauf der mittleren NO_3^- -Konzentrationen und der Standardabweichungen herleiten (vgl. Tab. 4).

	1974	1975	1976	1977
Brunnen 14	106,78 $\pm$ 25,12	75,32 $\pm$ 6,22	77,15 $\pm$ 14,82	74,81 $\pm$ 35,53
Bru. PEU 6	196,7 $\pm$ 33,0	181,1 $\pm$ 42,1	227,3 $\pm$ 99,0	226,2 $\pm$ 47,4
PEU 5	61,1 $\pm$ 6,8	105,2 $\pm$ 32,5	56,8 $\pm$ 15,4	67,6 $\pm$ 23,2
PEU 4	40,4 $\pm$ 7,7	50,3 $\pm$ 9,7	35,7 $\pm$ 10,9	41,1 $\pm$ 8,9
Bru. PEU 1	226,4 $\pm$ 51,5	245,2 $\pm$ 46,2	213,5 $\pm$ 71,4	174,4 $\pm$ 62,5
PEU 3	23,9 $\pm$ 6,8	23,1 $\pm$ 17,0	20,8 $\pm$ 11,1	37,0 $\pm$ 8,9
PEU 2	40,8 $\pm$ 6,3	40,1 $\pm$ 10,1	36,2 $\pm$ 15,3	29,7 $\pm$ 17,9

Tab. 4: Mittelwerte und Standardabweichungen von NO_3^- -Konzentrationen (mg/l) der Brunnen PEU 1 bis 6 auf dem Versuchsfeld (1974/77)

Diese Darstellung und die Abbildung 16, die den NO_3^- -Gang derselben Brunnen graphisch als Zeitreihe erfaßt, beweisen, daß bei den beiden oberflächennah verfilterten

STAWA, RUB, LIB, HIG - NO₃⁻ - VERSUCHSFLAECHEN [MG/L] 1974-77

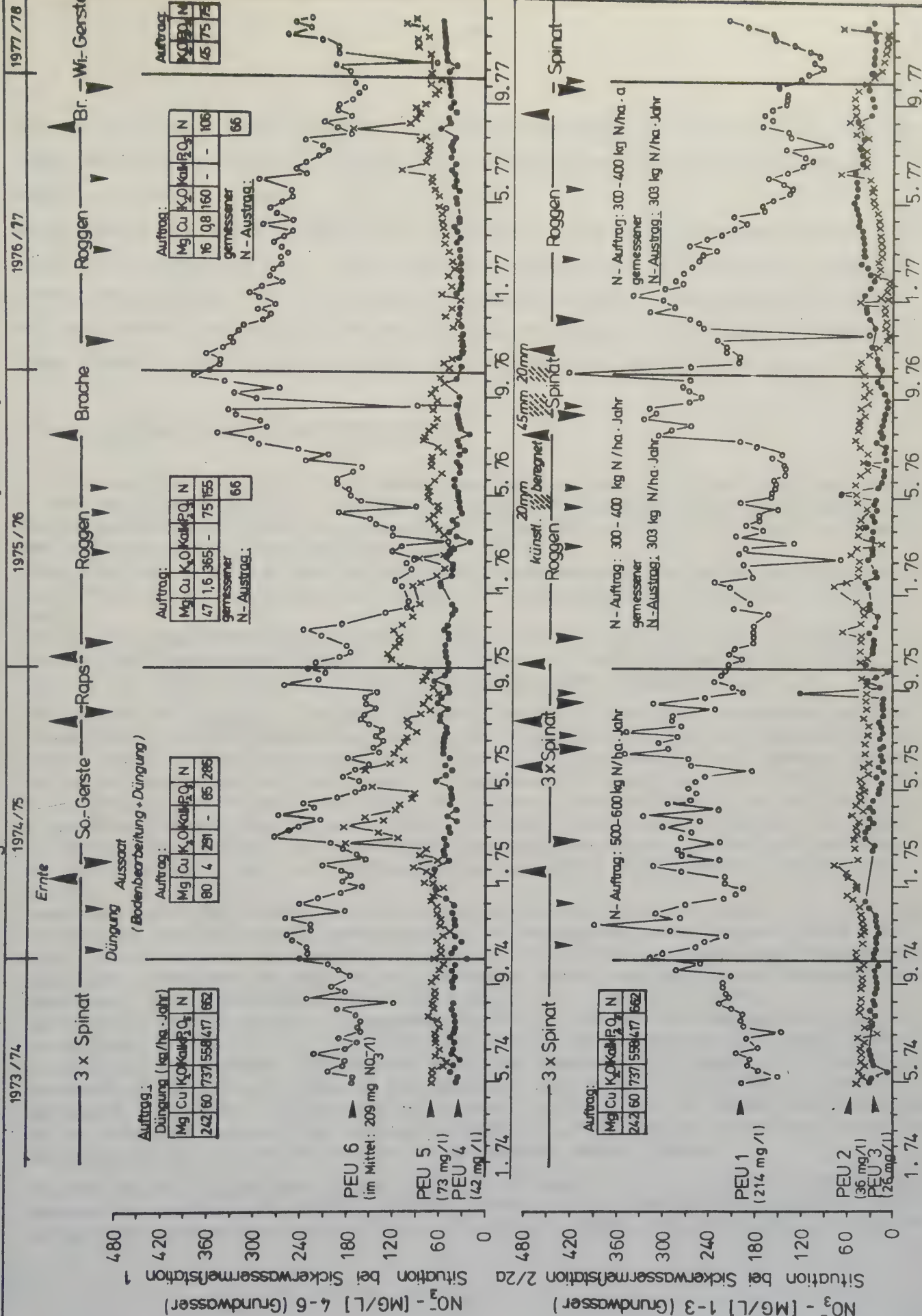


Abb. 16: Zeitlicher Verlauf der NO₃⁻-Konzentration der Brunnen PEU 1 bis 6 auf dem Versuchsfeld unter Berücksichtigung der landwirtschaftlichen Nutzung (Fruchtfolge, Düngerauftrag, N-Austrag)

Brunnen PEU 1 und 6 eine deutliche Schwankung der NO_3^- -Konzentrationen über die gesamte Meßdauer feststellbar ist, was auch in den hohen Standardabweichungen der Werte zum Ausdruck kommt.

Demgegenüber ist der Nitratgang der in tieferen Teilen des Grundwasserleiters verfilterten Brunnen PEU 2, 3, 4 und 5 eher als ausgeglichen zu bezeichnen, wobei die Standardabweichungen hier auch deutlich niedriger liegen. Ursache dafür ist die Art der landwirtschaftlichen Nutzung der Versuchsfläche und der damit im Zusammenhang stehende, zeitlich schwankende N-Austrag aus der ungesättigten Zone.

5.1.2. Sickerwasser aus dem Versuchsfeld

In der Abbildung 17 ist für die Sickerwassermeßstation 1 und 2/2a (Lage vgl. Anlage 3) der zeitliche N-Fluß mit dem Sickerwasser in der Meßtiefe von 1,8m aufgezeichnet. Dieser errechnet sich aus der gemessenen NO_3^- -Konzentration und der Höhe der jeweiligen Sickerung durch Multiplikation beider Werte.

Namentlich mit Einsetzen der winterlichen Sickerwasserschübe, zu erkennen am starken Abfall der in den Saugkerzen gemessenen Saugspannungen, erfolgt der Stoffausttrag.

Für das Wasserwirtschaftsjahr 1973/74 liegt eine einheitliche Nutzung im Bereich beider Sickerwassermeßstationen vor (vgl. Abb. 16). Seit dem Beginn des Jahres 1974/75 ist die Fruchtfolge für beide Stationen dann unterschiedlich:

Im Bereich der Station 1 (Anlage 3), die in unmittelbarer Nähe zur Brunnengalerie gelegen ist, ist eine deutliche Abnahme der Nutzungsintensität wahrnehmbar. Der für diesen Acker zuständige Landwirt verzichtet seit Einrichtung dieser Meßstation auf weiteren Feldgemüseanbau (vgl. Abb. 16) und beschränkt sich auf normalen Getreideanbau (Roggen und Gerste), dem Ende 1975 Raps zwischengeschaltet ist. Mit einer allgemeinen Abnahme des Düngerauftrags, besonders von Stickstoffdüngern als Folge der Nutzungsumstellung, ist im oberflächennahen Grundwasser (PEU 6) die N-Düngung mit kurzfristigem, wenn auch zeitverschobenem Anstieg der NO_3^- -Konzentration verbunden.

Besonders nachteilig wirkt sich die monatelange Brache Ende 1976 aus, die bei einem allgemeinen Anstieg der NO_3^- -Konzentration im Grundwasser seit Januar 1976 mit zusätzlichem N-Austrag zusammenfällt (starke Nitrifizierung von im Boden festgelegtem, organisch gebundenem Stickstoff bei fehlender Vegetation) und zu den höchsten, dort gemessenen Nitratkonzentrationen ($376 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$, vgl. Abb. 16) führte.

Daß die NO_3^- -Gehalte im PEU 6 insgesamt höher sind als im Sickerwasser der Station 1 (im Mittel: $97,7 \text{ mg NO}_3^-/\text{l} \pm 11,3$, vgl. Abb. 17), liegt wahrscheinlich daran, daß der PEU 6 neben nitratarmem Sickerwasser auch noch Wasser der intensiv genutzten Fläche stromauf erhält (vgl. Anlage 3). Ein Vergleich zur Station 2/2a (Abb. 16) zeigt, daß statt der Brache ein Zwischenfruchtanbau, der zu einem Verbrauch von Nitrat durch die Pflanze bei verminderter Auswaschungsgefahr geführt hätte, wesentlich günstigere Auswirkungen auf die NO_3^- -Situation im Grundwasser gehabt hätte.

Im Bereich der Sickerwassermeßstation 2/2a (Anlage 3) wird im wesentlichen der intensive Feldgemüseanbau weiterbetrieben (1974 - 1975: 3 Spinaternten, 1975 - 1976: Spinat als Zwischenfrucht und 1977 - 1978 erneut Spinat, vgl. Abb. 16). Die Ergeb-

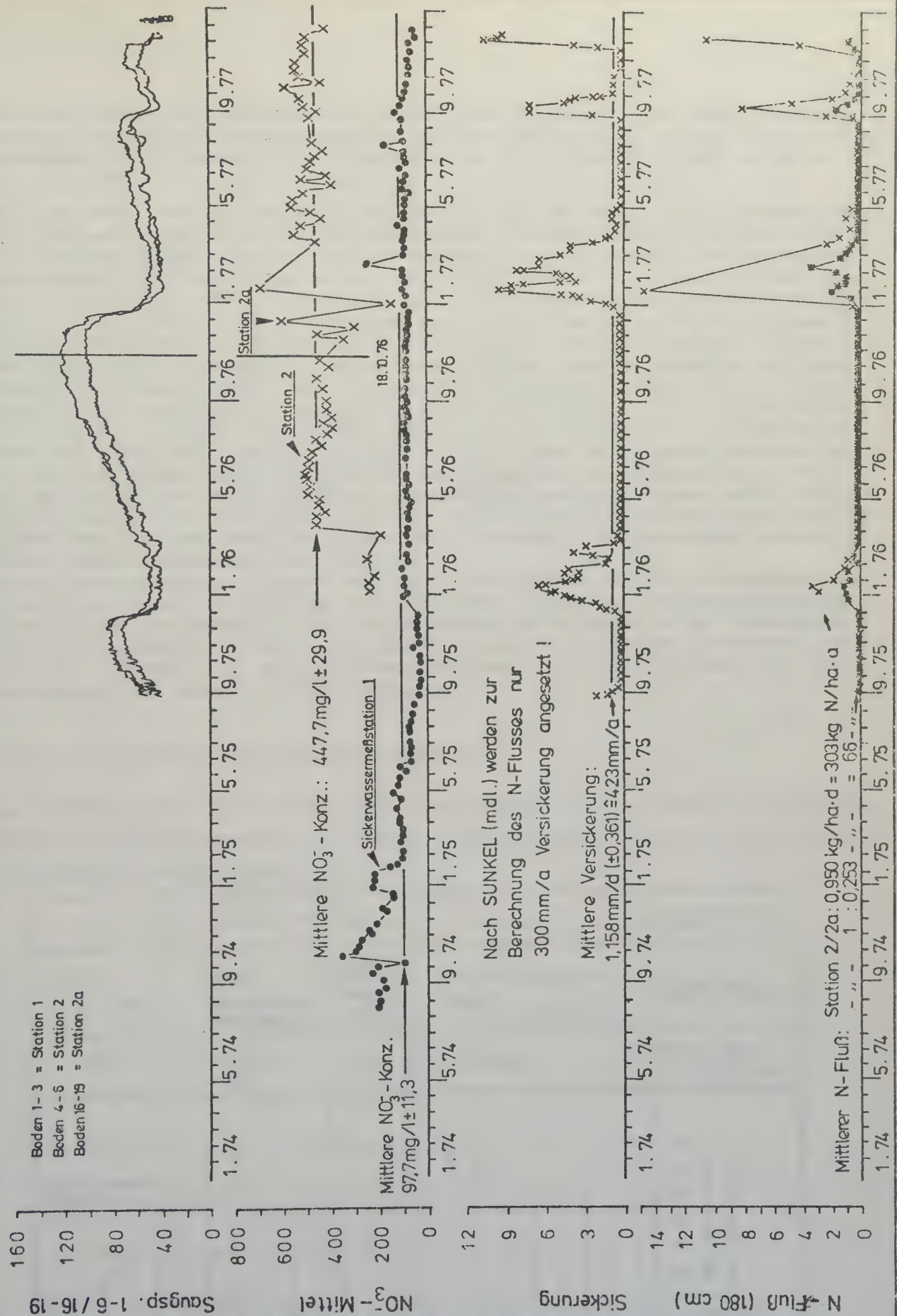


Abb. 17: Errechneter N-Fluß (kg N / (ha · Tag)) bei Sickerwassermeßstation 1 und 2/2a über Saugspannung (cm WS), Sickerung (mm/Tag) und NO_3^- -Konzentration (mg/l)

nisse von Station 1 bestätigen sich. Hinzu kommt der Einfluß von künstlicher Beregnung (zusätzliche Sickerwassermenge) auf den Stoffaustrag, der zur höchsten hier gemessenen NO_3^- -Konzentration im Grundwasser des PEU 1 führte: 422mg/l im Herbst 1976 (vgl. Abb. 16).

Die seit dem 8. 1974 bei Station 1 bzw. dem 1. 1976 bei Station 2/2a durchgeführten Sickerwasseranalysen erlauben darüberhinaus die Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Größe des NO_3^- -Austrags mit dem Sickerwasser. Die bei Station 1 im Bodenwasser gemessene mittlere NO_3^- -Konzentration von 97,7mg/l $\pm$ 11,3 (vgl. Abb. 17) legt den Verdacht nahe, daß neben einer Abnahme der aktuellen N-Düngung infolge Nutzungsumstellung (vgl. Abb. 16) auch von seiten des betreffenden Landwirts der Düngerauftrag in unmittelbarer Nähe der Station und besonders ihrer Saugkerzen in starkem Maße eingeschränkt worden ist, da die Meßwerte einen nahezu konstanten Wert über 3 Meßjahre hinweg besitzen und die Standardabweichung entsprechend gering bleibt. Der mittlere N-Austrag aus dem Acker im Bereich der Station 1 ist mit 66kg N/(ha . a) für 1975/76 und 1976/77 relativ hoch. Er bedeutet für das erste der aufgeführten Jahre bei einem N-Düngerauftrag von 155kg N/(ha . Jahr) eine Auswaschungsrate von ca. 43% und für das zweite Meßjahr bei einer N-Düngung von 106kg N/(ha . Jahr) ca. 62%, wobei sich die enorm hohen N-Aufträge der vorausgegangenen Jahre (1973/74: 662kg N/ha, 1974/75: 285kg N/ha, vgl. Abb. 16) sicherlich durch verstärkte Nitrifizierung noch mit auswirken, da die mit der Pflanzensubstanz geernteten N-Mengen in dieser Bilanz unberücksichtigt bleiben.

Diese Werte erscheinen insgesamt von ihrer Größenordnung her für Sickerwasser aus intensiv genutztem Ackerland bei den ungünstigen, hydraulischen Bodenverhältnissen in Mussum als repräsentativ, da hier die gemessenen NO_3^- -Gehalte von Sickerwasser (im Mittel: 447,7mg/l $\pm$ 29,9, vgl. Abb. 17) und oberflächennahem Grundwasser (PEU 1 im Mittel: 214mg/l, vgl. Abb. 16) unter Beachtung zeitlicher und räumlicher Verschiedenheit der Wässer gut übereinstimmen.

5.1.3. Grundwasseranalysen der Brunnengalerie

Nach Kenntnis der NO_3^- -Situation auf dem Versuchsfeld in Verbindung mit dem Förderbrunnen 14 des Wasserwerkes ist es möglich, für die gesamte Brunnengalerie ähnliche Betrachtungen anzuschließen.

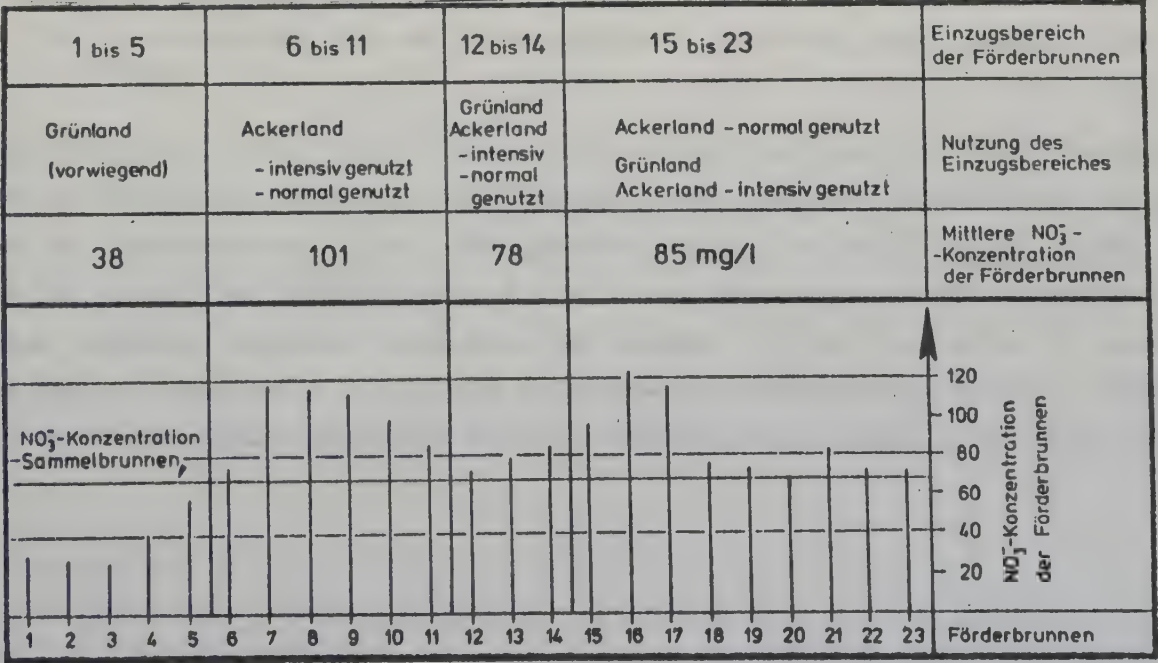


Abb. 18: Mittlere NO_3^- -Konzentrationen in einzelnen Brunnengruppen als Resultat landwirtschaftlicher Einflüsse

Über einen Meßzeitraum von 4 Jahren lassen sich die in Abbildung 18 dargestellten NO_3^- -Mittelwerte der Einzelbrunnen unter Beachtung der jeweiligen Einzugsgebiete berechnen. Auf Grund der Neigung des hydraulischen Gradienten an der Grundwasseroberfläche (vgl. Abb. 8) läßt sich das Einzugsgebiet A des Wasserwerkes in 4 Teileinzugsbereiche untergliedern, denen einzelne Brunnengruppen zuzuordnen sind. Diese Aufteilung ist in Abbildung 19 erfaßt.

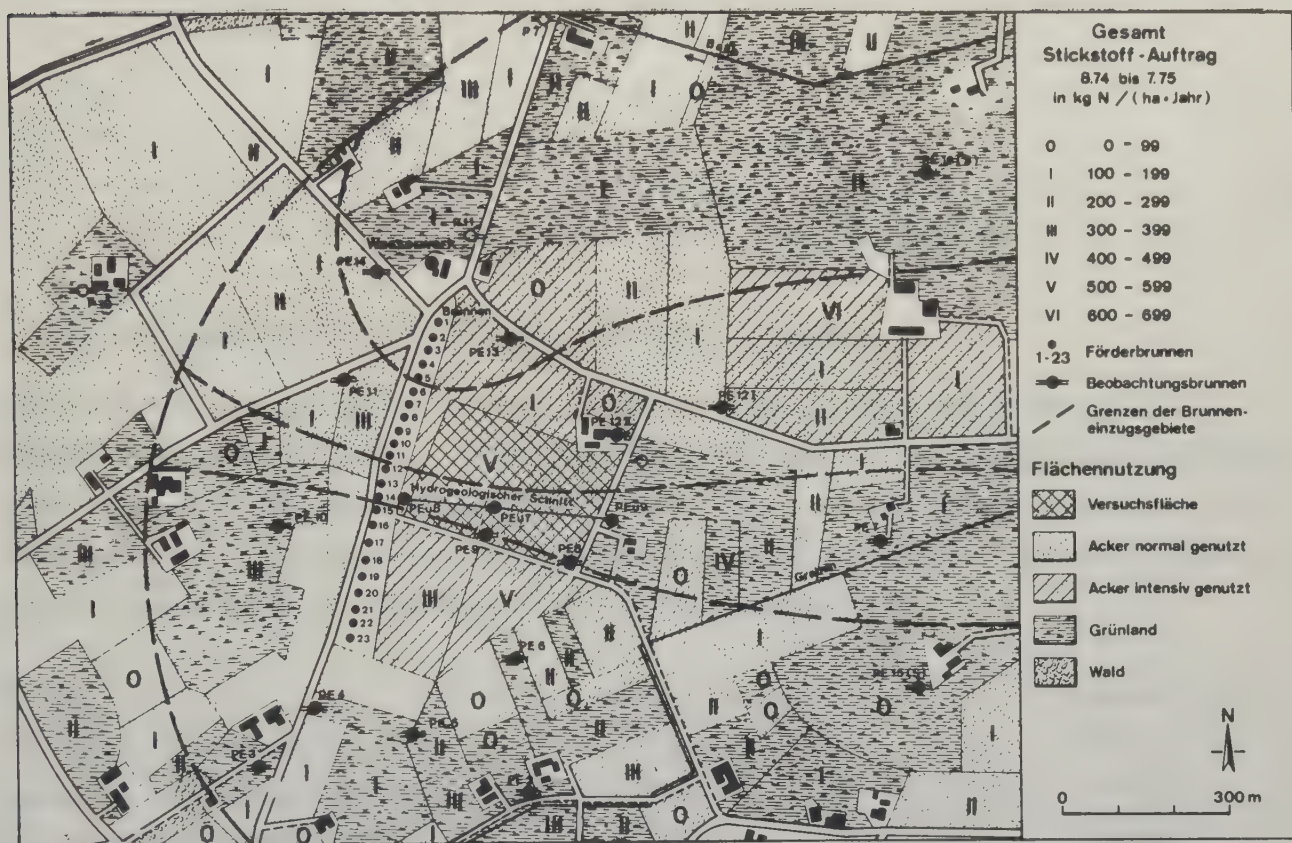


Abb. 19: Teileinzugsbereiche der Brunnengalerie und deren landwirtschaftliche Nutzung

Es wird deutlich, daß in jedem dieser Teilbereiche das Verhältnis der landwirtschaftlich unterschiedlich genutzten Flächen stark variiert. Während das Einzugsgebiet der Förderbrunnen 1 bis 5 überwiegend Wiesen- und Weideflächen umfaßt, stammt das Wasser der Förderbrunnen 6 bis 11 aus überwiegend durch intensiven und normalen Ackerbau genutzten Bereichen. Die Brunnen 12 bis 14 erhalten ihr Wasser ebenso wie die Brunnen 15 bis 23 aus grünland- und ackerreichem Gelände, wobei der Anteil der Feldgemüseanbauflächen bei der letzten Gruppe stärker vertreten ist.

Für die einzelnen Brunnengruppen resultieren daher unterschiedliche, mittlere NO_3^- -Konzentrationen, die den anthropogenen Einfluß der Landwirtschaft auf die Qualität des geförderten Grundwassers erkennen lassen (vgl. Abb. 18). Es zeigt sich bei den gemessenen Stoffkonzentrationen, daß bei steigendem Anteil intensiv genutzter Ackerflächen im Grundwasser zunehmend größere NO_3^- -Konzentrationen auftreten. Schon bei einem hohen Anteil normal genutzter Ackerflächen sind häufig NO_3^- -Konzentrationen im Grundwasser festzustellen, die deutlich im Bereich des für Trinkwasser zulässigen Grenzwertes von 90 mg/l liegen (vgl. Abb. 18, Brunnen 12 bis 23).

5.1.4. Korrelationen der gemessenen NO_3^- -Konzentrationen

Die im Sammelbrunnen des Wasserwerkes (Vorratsbrunnen mit dem Mischwasser aller Förderbrunnen der Brunnengalerie, vgl. Abb. 15) über 4 Jahre gemittelte NO_3^- -Konzentration von 67mg/l (vgl. Abb. 18) erklärt sich aus den unterschiedlichen Fördermengen und Nitratgehalten der Einzelbrunnen. So lassen sich für den Brunnen 14 und den Sammelbrunnen parallele Entwicklungen belegen:

	Sammelbrunnen	Brunnen 14
Mittlere NO_3^- -Konzentration	67mg/l	83mg/l
Maximale NO_3^- -Konzentration	284mg/l	191mg/l
Minimale NO_3^- -Konzentration	2mg/l	26mg/l

Darüber hinaus läßt sich mit Hilfe des statistischen Verfahrens der Kreuzkorrelation die enge Beziehung zwischen NO_3^- -Gehalt des Sammelbrunnens und dem NO_3^- -Austrag mit dem Sickerwasser herleiten. Nach Abbildung 20 ergibt sich für die

Korrelation Sammelbrunnen - Brunnen 14 ein Korrelationskoeffizient von
 $r = + 0,3278$, Zeitverschiebung: 0 Tage, Vertrauensbereich: 99,99%.

Dabei ist wichtig, daß die Testhypothese auf Unkorreliertheit der Werte durch den angegebenen Koeffizienten r mit einer Sicherheitswahrscheinlichkeit von 99,99% abgelehnt wird und zugleich diese Korrelation zwischen Merkmal 1 (NO_3^- -Gehalt im

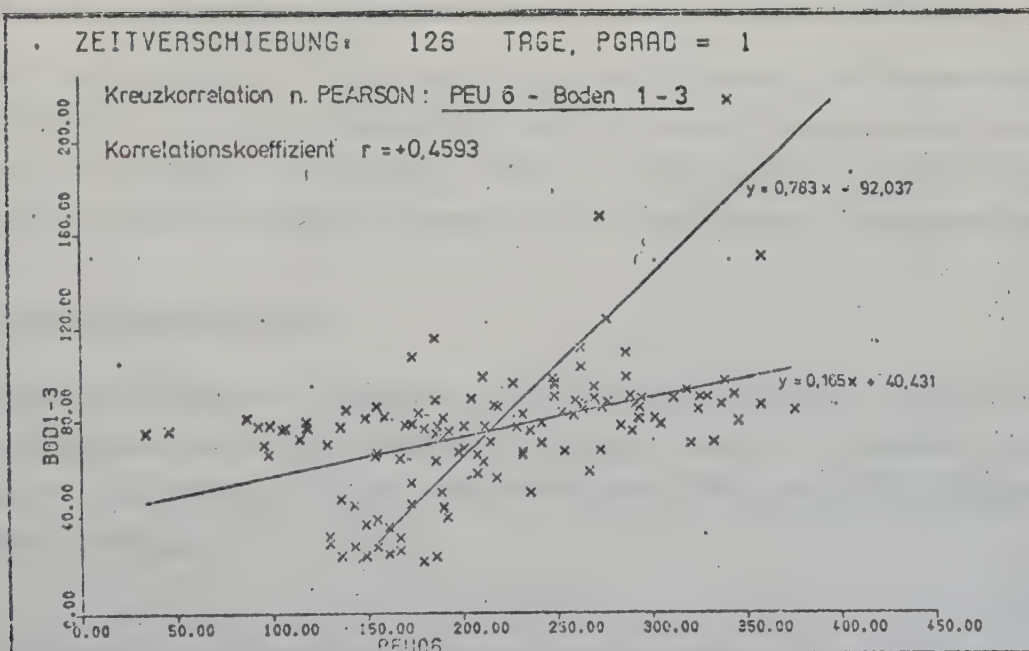
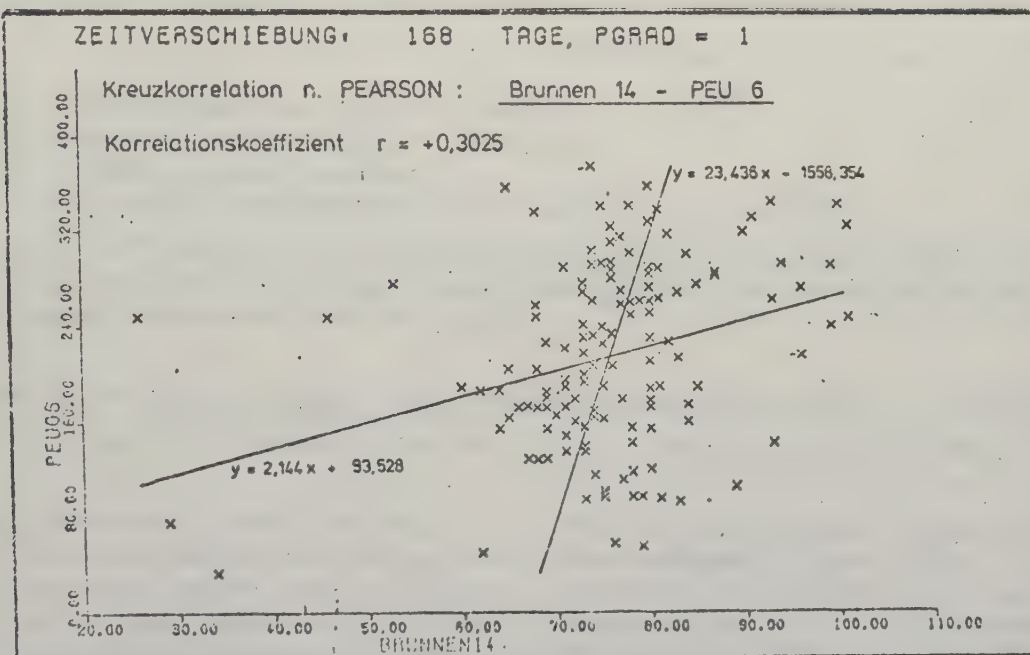
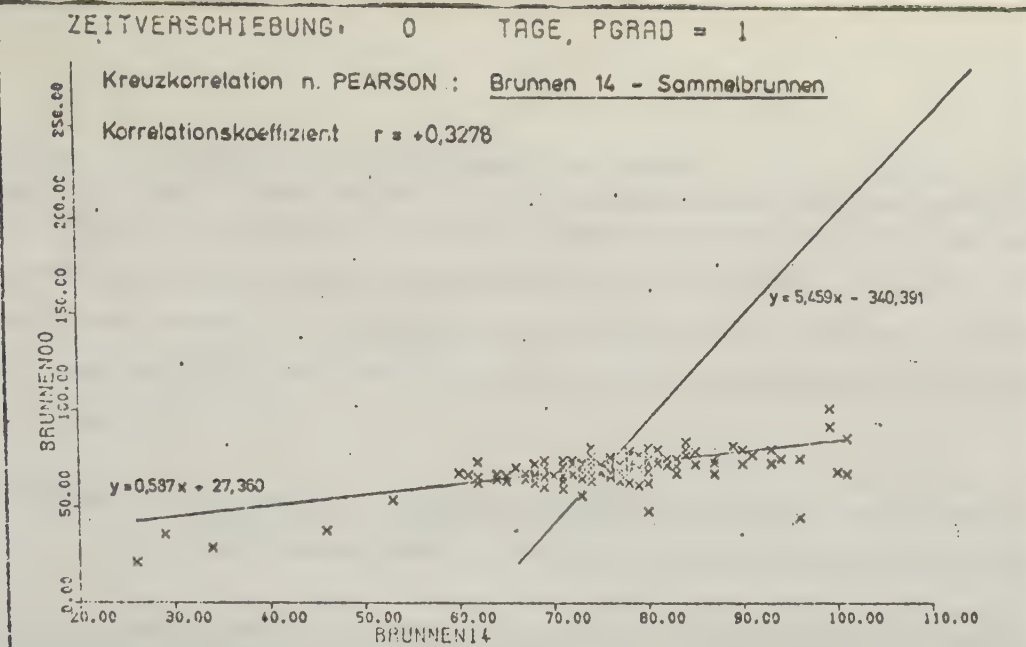


Abb. 20: Kreuzkorrelationen n. PEARSON zwischen NO_3^- -Gehalten Sammelbrunnen - Brunnen 14, Brunnen 14 - PEU 6 und PEU 6 - Boden 1 bis 3 (Sickerwassermeßstat.1)

Sammelbrunnen) und Merkmal 2 (NO_3^- -Gehalt im Brunnen 14) bei einer Zeitverschiebung von 0 Tagen vorliegt. Grund dafür ist die direkte Verbindung zwischen beiden Brunnen, die Wasser aus dem Brunnen 14 über eine Rohrleitung dem Sammelbrunnen zuführt.

Ähnlich gute Ergebnisse zeigen Korrelationen der NO_3^- -Gehalte zwischen Brunnen 14 und dem auf dem Versuchsfeld gelegenen, oberflächennah verfilterten Brunnen PEU 6 einerseits und dem PEU 6 mit den Ergebnissen des Sickerwassers der Station 1 andererseits (vgl. Abb. 20):

Korrelation Brunnen 14 - Grundwassermeßstelle PEU 6, Koeffizient

$r = + 0,3025$, Zeitverschiebung: 168 Tage, Vertrauensbereich: 99,98%

Die Zeitverschiebung kann auf einfache Art wie folgt überprüft werden:

Die Abstandsgeschwindigkeit zwischen dem Brunnen 14 und dem PEU 6 errechnet sich als

$$v_a = k_f \cdot i : n \quad (\text{cm/sec}) \dots \dots \dots (2)$$

wobei v_a = Abstandsgeschwindigkeit (cm/sec)

k_f^a = Durchlässigkeitsbeiwert (cm/sec)

i = hydraulischer Gradient (-)

n = Porosität des Gesteins, hier 0,25 (-) bedeutet.

Für $k_f = 2 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, $i = 0,02726$ ergibt sich $v_a = 0,00022$ cm/sec. Umgerechnet aus der Entfernung von 32 m ergibt sich somit eine mittlere Verweildauer des Wassers zwischen beiden Meßstellen von 168 Tagen.

Korrelation PEU 6 - Boden 1 bis 3 (Sickerwassermeßstation 1), Koeffizient

$r = + 0,4593$, Zeitverschiebung 126 Tage, Vertrauensbereich: 100% .

Auch dieses Ergebnis läßt sich überprüfen. Für die verbleibende Sickerstrecke von ca. 1,2m zwischen Saugkerzenhöhe und der Grundwasseroberfläche können ca. 30 bis 40 Tage angesetzt werden (vgl. Kap. 3.4.), sodaß für die Fließstrecke des Grundwassers vom Ort der Zusicke rung bis zur Entnahmestelle im PEU 6 (Entfernung ca. 22m) noch ca. 90 Tage zur Verfügung stehen. Gemäß Gleichung (2) ergibt sich für $i = 0,03$, $k_f = 0,002$ cm/sec eine Abstandsgeschwindigkeit von $v_a = 2,5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß sich die NO_3^- -Belastung des Wasserwerkes über den Sammelbrunnen und die Brunnengalerie auf die hohen NO_3^- -Konzentrationen des Grund- und Sickerwassers zurückführen läßt, die ihrerseits durch den flächenhaften N-Austrag aus landwirtschaftlich intensiv genutzten Flächen verursacht werden.

5.1.5. Sonstige Wasseranalysen

Die zeitliche und räumliche Verteilung der Stoffkonzentration im Grundwasserleiter und die Verlagerung von Nitrat durch mechanischen Transport innerhalb des Strömungsfeldes ist für die Beurteilung der hydrochemischen Situation im Einzugsgebiet des Wasserwerkes wichtig.

Die in den 25 durchgehend verfilterten Brunnen des Einzugsgebietes durchgeführten Schichtmessungen (vgl. Anlage 5 bis 22) lassen die folgenden Rückschlüsse zu: Über einen Meßzeitraum von 3 Jahren zeigt sich, daß die Konzentrationenverteilungen im einzelnen innerhalb des Grundwasserleiters zeitlich konstant, aber räumlich verschieden sind, da zeitlich verschiedene Analysen für die gleiche Entnahmestelle einen einheitlichen Trend aufweisen, während Analyseergebnisse von unterschiedlichen Entnahmestellen stark divergieren.

Der Grund liegt darin, daß Wasser aus bestimmten Bereichen des Grundwasserleiters, wie Anlage 3 veranschaulicht, jeweils von denselben Versickerungsstellen an der Geländeoberfläche stammt und dort durch bestimmte Faktoren (z. B. die mit der landwirtschaftlichen Nutzung verbundene Düngung, biochemische Vorgänge im Bodenbereich, natürliche Verwitterungsprozesse am Gestein etc.) immer in gleicher Weise hydrochemisch geprägt wird.

Für den Nitratgehalt der Pegel können auf Grund der Meßergebnisse unter Berücksichtigung der landwirtschaftlichen Nutzung des jeweiligen Einzugsgebietes im Oberstrom des Beobachtungsbrunnens (Lage vgl. Abb. 8) folgende Durchschnittswerte angegeben werden (vgl. Abb. 21):

<u>Brunnen</u>	<u>NO₃⁻-Konzentration</u>	<u>landwirtschaftliche Nutzung</u>
PE 1	Mittel: 84mg/l	Acker, normal genutzt
PE 2	Mittel: 76mg/l	Grünland
PE 3	Mittel: 43mg/l	vorwiegend Grünland, wenig Acker, normal genutzt
PE 4	Oben: 200mg/l Mitte: 20mg/l Unten: 50mg/l	Acker, normal genutzt Grünland Acker, normal genutzt
PE 5	Mittel: 150mg/l	Grünland und Acker, normal genutzt
PE 6	Mittel: 80mg/l	Grünland und Acker, normal genutzt
PE 7	Mittel: 53mg/l	Grünland
PE 8	Mittel: 22mg/l	vorwiegend Grünland
PE 9	Oben: 300mg/l Unten: 50mg/l	Acker, intensiv genutzt Grünland und Acker, normal genutzt
PE 10	Oben: 180mg/l	Grünland über 1,7m mächtigem, humosen Mittelsand, dessen Humusgehalt wahrscheinlich nach Absenkung des Grundwassers durch das Wasserwerk nitrifiziert wird
	Unten: 100mg/l	Ackerland, normal genutzt
PE 11	Mittel: 65mg/l	Acker, normal genutzt
PE 12 I	Mittel: 220mg/l	Acker, intensiv genutzt
PE 12 II	Oben: 180mg/l Mitte: 140mg/l Unten: 180mg/l	Acker, intensiv genutzt Acker, normal genutzt Acker, intensiv genutzt

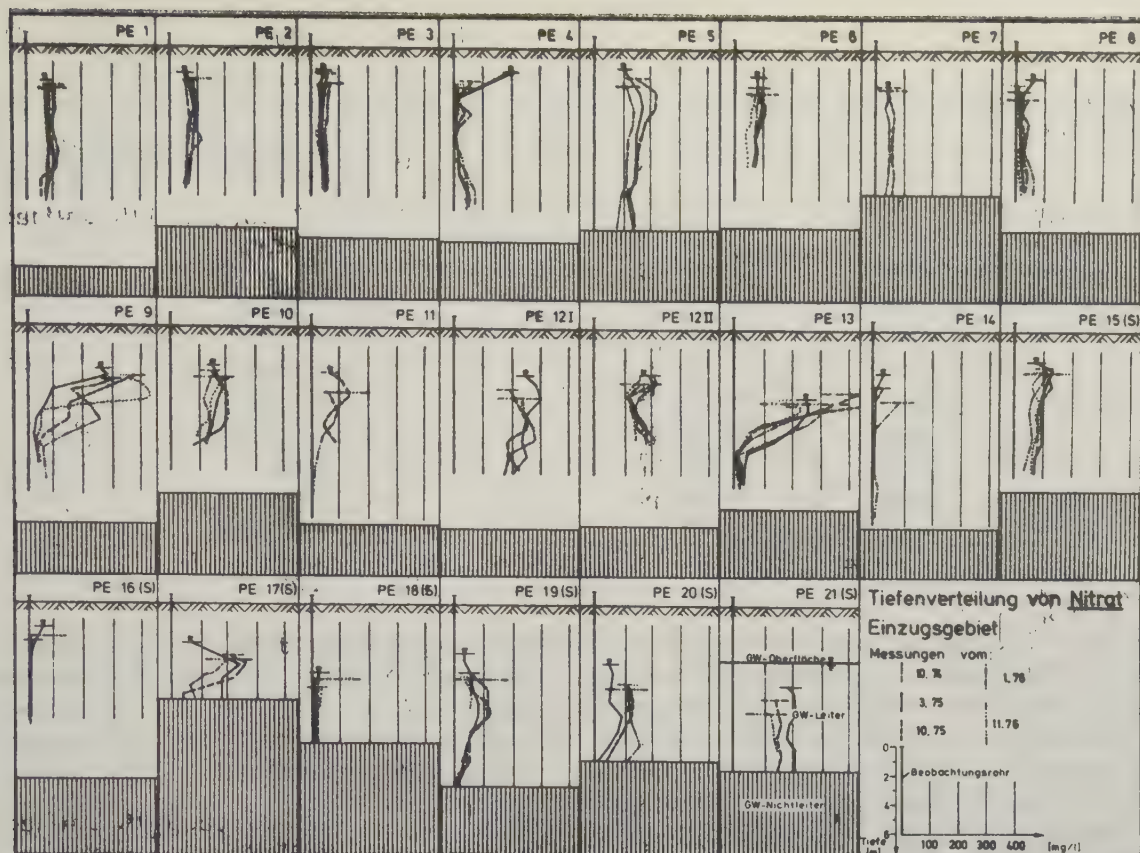


Abb. 21: Tiefenverteilung von Nitrat bei 22 durchgehend verfilterten Pegeln im Einzugsgebiet

PE 13	Oben:	300mg/l	Acker, intensiv genutzt (dem am 4.11.75 gemessenen Wert von 570mg/l ging am 10.9.75 eine Düngung zur Einsaat von Spinat voraus)
	Mitte:	150mg/l	Acker, normal genutzt
	Unten:	30mg/l	Grünland
PE 14	Mittel:	10mg/l	Grünland
PE 15 (S)	Mittel:	80mg/l	Acker, normal genutzt
PE 16 (S)	Mittel:	5mg/l	Grünland
PE 17 (S)	Mittel:	150mg/l	Siedlungs- und Industriegelände (die Ursache für diese hohen Nitratgehalte ist wahrscheinlich eine lokale Verunreinigung durch Lagerung von Abfallstoffen)
PE 18 (S)	Mittel:	20mg/l	Acker, normal genutzt und Grünland
PE 19 (S)	Oben:	50mg/l	Siedlungsgelände
	Mitte:	100mg/l	Acker, normal genutzt
	Unten:	20mg/l	Grünland
PE 20 (S)	Oben:	100mg/l	Acker, normal genutzt
	Unten:	50mg/l	Grünland
PE 21 (S)	Mittel:	150mg/l	Acker, normal genutzt

Bei der einfachen Probenahme im Gelände ergeben sich für dieselben Brunnen folgende NO_3^- -Konzentrationen:

PE 1	84mg/l $\pm$ 17	(Standard- abweichung)	PE 12 I	193mg/l $\pm$ 57
PE 2	76mg/l $\pm$ 16		PE 12 II	154mg/l $\pm$ 35
PE 3	43mg/l $\pm$ 13		PE 13	66mg/l $\pm$ 47
PE 4	24mg/l $\pm$ 15		PE 14	9mg/l $\pm$ 9
PE 5	100mg/l $\pm$ 39		PE 15 (S)	63mg/l $\pm$ 15
PE 6	57mg/l $\pm$ 18		PE 16 (S)	5mg/l $\pm$ 8
PE 7	52mg/l $\pm$ 9		PE 17 (S)	130mg/l $\pm$ 68
PE 8	22mg/l $\pm$ 12		PE 18 (S)	25mg/l $\pm$ 24
PE 9	62mg/l $\pm$ 42		PE 19 (S)	55mg/l $\pm$ 22
PE 10	157mg/l $\pm$ 31		PE 20 (S)	98mg/l $\pm$ 31
PE 11	65mg/l $\pm$ 31		PE 21 (S)	153mg/l $\pm$ 42

Diese Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den oben aufgeführten Meßergebnissen der schichtweisen Entnahme überein, entsprechen aber nicht dem arithmetischen Mittel dieser Werte, da bei der einfachen Probenahme die Einflüsse der über die Tiefe wechselnden Gesteinsdurchlässigkeiten und NO_3^- -Konzentrationen zusammenwirken. Es lassen sich außerdem keine Aussagen zur Schichtung und damit zur Herkunft von NO_3^- treffen, sodaß nur eine begrenzte Information zur zeitlichen Entwicklung der Nitratkonzentrationen innerhalb des Grundwasserleiters gewonnen werden können.

Insgesamt ist aus allen Meßergebnissen übereinstimmend nach Art der landwirtschaftlichen Flächennutzung mit folgenden, durch N-Austrag herrührenden NO_3^- -Konzentrationen im Grundwasser zu rechnen:

Nutzung	Nitratkonzentrationen (mg NO_3^- /l)		
	Minimum	Mittel	Maximum
Grünland	5	30	100
Ackerland, normal genutzt	50	100	200
Ackerland, intensiv genutzt	100	250	500

Multipliziert mit der mittleren, flächenhaften Versickerung von 300mm pro Jahr ergeben sich die mittleren, jährlichen Stickstoffzuflüsse mit dem Sickerwasser ins Grundwasser:

Nutzung	Stickstoffzuflüsse (kg N/ha . Jahr)		
	Minimum	Mittel	Maximum
Grünland	3	20	68
Ackerland, normal genutzt	34	68	136
Ackerland, intensiv genutzt	68	170	339

5.1.6. Chemische Tiefenveränderungen des Grundwassers

In den Anlagen 8 bis 25 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen der schichtweisen Probeentnahme in 22 Pegeln des Einzugsgebietes für Grundwassertemperatur, el. Leitfähigkeit, pH-Wert, Redox-Potential E_h , $KMnO_4$ -Verbrauch, O_2 , CO_2 -frei, m-Wert, SO_4^{--} , Cl^- , NO_2^- , NH_4^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , Fe (ges.) und Mn (ges.) wiedergegeben.

Diese Ergebnisse lassen sich für gleiche Tiefen unterhalb der Grundwasseroberfläche zusammenfassen, wenn man annimmt, daß gleichen Entnahmetiefen etwa gleiches Alter des Grundwassers entspricht, da die Vertikalkomponente der Versickerung im Grundwasserleiter horizontal für gleiche Entnahmetiefen jeweils gleich ist.

Die Abbildungen 22 und 23 ergeben ein Bild der durchschnittlichen Tiefenverteilung aller im Mussumer Grundwasserleiter gemessenen Werte.

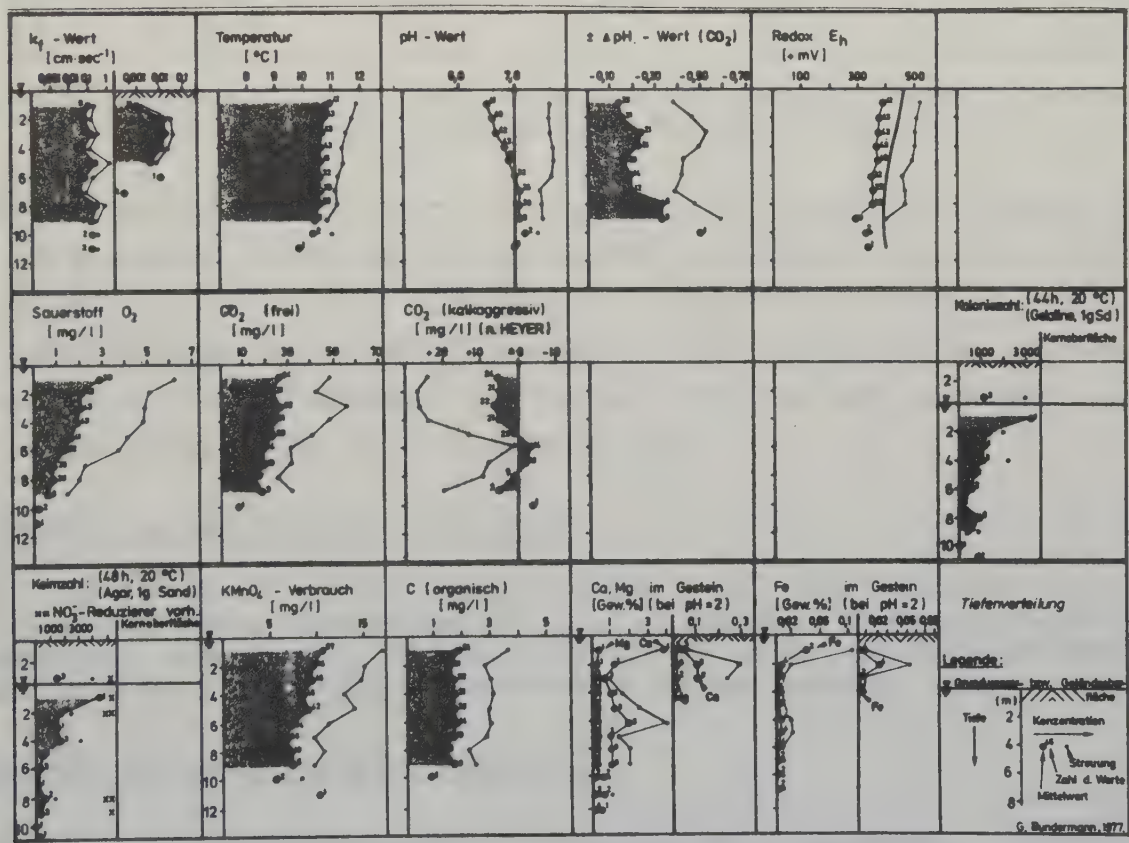


Abb. 22: Durchschnittliche Tiefenverteilung wichtiger, im Mussumer Grundwasserleiter gemessener Werte

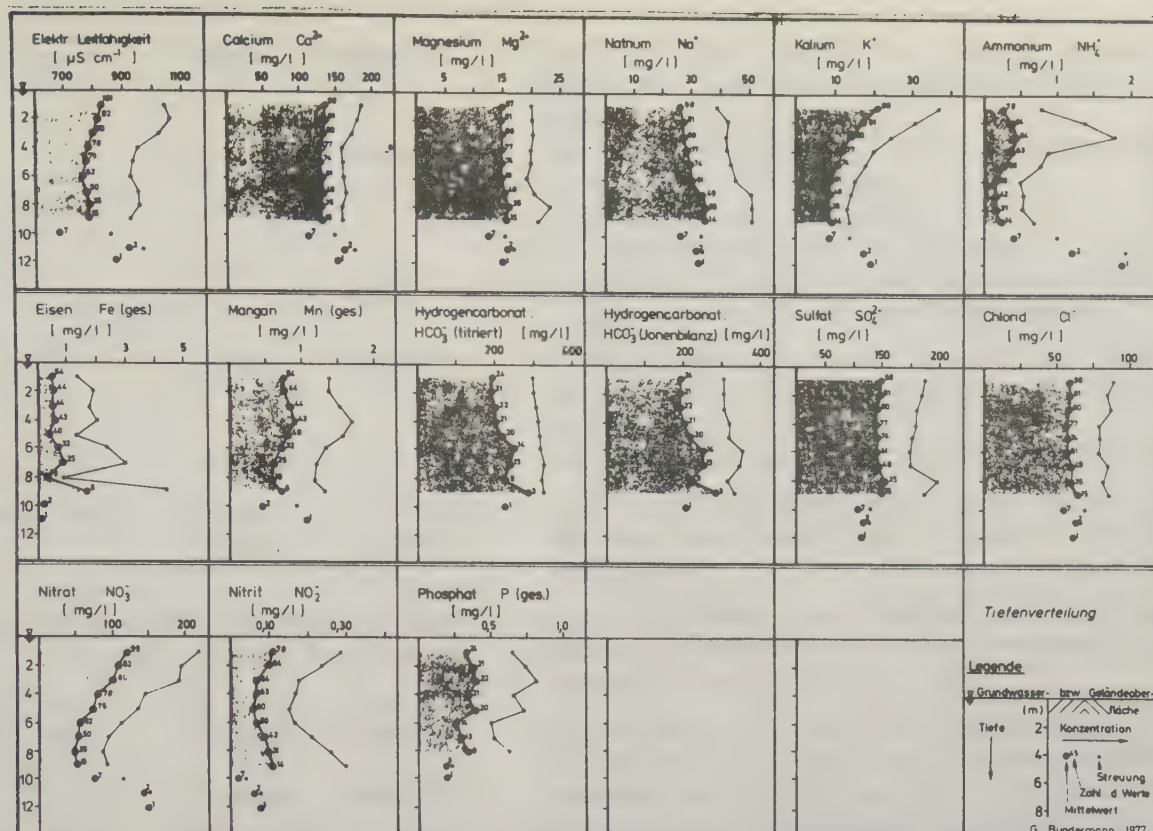


Abb. 23: Durchschnittliche Tiefenverteilung von el. Leitfähigkeit, Kationen, Anionen und biologischer Werte im Mussumer Grundwasser

In diesen Abbildungen ist neben dem arithmetischen Mittel der Meßgrößen, bezogen auf die angegebene Anzahl von Einzelmessungen die Streuung der Werte aufgeführt. Auffallend ist, daß bei fast allen Wasserinhaltsstoffen und Meßgrößen mit zunehmendem Alter des Wassers (entspricht zunehmender Tiefe unterhalb der Grundwasseroberfläche) generelle Veränderungen feststellbar sind, die sich wie folgt zusammenfassen und deuten lassen (vgl. Abb. 22 und 23):

a. Abnahme der Werte mit der Tiefe bei:

El. Leitfähigkeit, Ca^{++} , K^+ , NH_4^+ , Mn (ges.), NO_3^- , NO_2^- , Phosphat (ges.), Grundwassertemperatur, Redox-Potential E_h , O_2 , CO_2 -frei, CO_2 -kalkaggressiv, KMnO_4 -Verbrauch, organisch C, Fe (ges.), Ca, Mg im Gestein und bei Keim- und Koloniezahl der die Kornoberfläche besiedelnden Mikroorganismen.

Diskussion der Werte und ihre Bedeutung:

Meßgröße	Konzentration	Deutung und Zusammenhang
Leitfähigkeit	* Oben: 820 µS/cm ** Unten: 780 µS/cm	Stellt die Art und Aktivität der im Wasser vorhandenen Ionen dar

- * Oben: Nahe der Grundwasseroberfläche (1 bis 2m Tiefe)
- ** Unten: In 8 bis 9m Tiefe, Mittelwerte in größeren Tiefen zu wenig statistisch abgesichert!

Calcium Ca^{++}	Oben: 140mg/l	bedingt durch Ca-Eintrag (starke Streuung der Meßwerte) aus der ungesättigten Zone (Düngerbestandteil)
	Unten: 130mg/l	Konzentrationsabnahme durch Karbonatfällung in 6 bis 7m Tiefe, weil: 1. Zunahme des pH-Wertes 2. Anreicherung von Ca und Mg im Gestein in dieser Tiefe, da CaCO_3 -Übersättigung des Wassers (vgl. CO_2 -kalkaggressiv)
Kalium K^+	Oben: 22mg/l	K^+ -Eintrag aus ungesättigter Zone (Bestandteil von Düngemitteln, besonders im PE 4, 8, 9, 10, 11 und 14)
	Unten: 9mg/l	Abnahme bedingt durch Ionenaustausch mit Na^+
Ammonium NH_4^+	Oben: 0,5mg/l	bedingt durch lokalen Eintrag (im PE 7 und 17)
	Unten: 0,2mg/l	Abnahme verursacht durch Abnahme des Redox-Potentials E_h
Mangan Mn (ges.)	im Mittel: 0,7mg/l leicht abnehmend	die Löslichkeit von Mangan wird von dem sich ändernden pH-Wert und Redox-Potential E_h gesteuert (vgl. Kap. 5.1.8.3.3.)
Nitrat NO_3^-	Oben: 130mg/l	durch hohen Eintrag aus Düngemitteln ins Grundwasser (starke Streuung der Meßwerte)
	Unten: 50mg/l	Abnahme der NO_3^- -Konzentrationen durch Denitrifikation bei abnehmender Streuung der Werte
Nitrit NO_2^-	Oben: 0,12mg/l	hohe NO_2^- -Gehalte vor allem in den Brunnen PE 4, 5, 9, 11, 12 II, 14, 15, 16 (S) und 19 (S)
	Mitte: 0,06mg/l	Gleichgewicht mit NO_3^- -Konzentration in gleicher Tiefe
	Unten: 0,10mg/l	Auftauchen hoher Gehalte von NO_2^- (bei zunehmender Streuung) als Folge des abnehmenden Redox-Potentials E_h
Phosphat P (ges.)	Oben: 0,35mg/l	Phosphat wird von der im Boden lebenden Biomasse als wichtiges Spurenelement für Lebensprozesse benötigt und verbraucht. Außerdem ist die Dissoziation der Phosphorsäure stark pH-abhängig
	Unten: 0,25mg/l	
Grundwasser-temperatur	Oben: +11 °C	mittlere Temperatur der Jahresniederschläge
	Unten: +10,5 °C	konstante, jahreszeitlich unabhängige Eigen-temperatur des Grundwasserleiters
Redox-Potential E_h	Oben: +380 mV	bedingt vor allem durch: 1. Niedrigen pH-Wert (thermodynamisches Gleichgewicht von H_2O) 2. Geringen Sauerstoffgehalt (2 bis 3mg/l)
	Unten: +330 mV	bedingt durch: 1. Die Zunahme des pH-Wertes 2. Die Abnahme des Sauerstoffgehaltes
Sauerstoff O_2	Oben: 2,5mg/l	O_2 -Gehalt durch Lösung im Grundwasser und Verlagerung durch mechanischen Transport
	Unten: 0,8mg/l	Abnahme an biochemischen Verbrauch gebunden (Abnahme des KMnO_4 -Verbrauchs durch Oxidation organischer Substanz)

CO ₂ -frei	Oben:	25mg/l	im Gleichgewicht mit der Bodenluft und im pH-abhängigen Gleichgewicht mit den übrigen CO ₂ -Spezies (HCO ₃ ⁻ , CO ₂ -kalkaggressiv, CaCO ₃ im Gestein)	
	Unten:	17mg/l	der Änderung des pH-Wertes entsprechend im neuen Kalk-Kohlensäuregleichgewicht	
CO ₂ -kalkaggressiv	Oben:	+5mg/l	leicht kalkaggressives Wasser, dem pH-abhängigen Kalk-Kohlensäuregleichgewicht entsprechend	
	Mitte:	-2mg/l	leichte Kalkübersättigung des Wassers als Folge von Karbonatfällung (Abnahme bei Ca ⁺⁺ , Anreicherung von Ca im Gestein)	
	Unten:	+5mg/l ?	leichte Kalkaggressivität des Wassers statistisch nicht abgesichert, da für diese Tiefen nur 2 Meßwerte vorliegen	
KMnO ₄ -Verbrauch	Oben:	10mg/l	eine Folge hoher Gehalte an leicht oxidierbarer, organischer Substanz durch lokalen Eintrag von organischen oder reduzierten Stoffen (starke Streuung der Meßwerte)	
	Unten:	7mg/l	Abnahme des KMnO ₄ -Verbrauchs bedingt durch Oxidationsvorgänge (Verbrauch von O ₂)	
Organisch C	Oben:	1,7mg/l	stellt ein Gesamtmaß von organischen Stoffen dar, die nahe der Grundwasseroberfläche vorliegen (starke Streuung der Meßwerte)	
	Unten:	1,5mg/l	eine nur leichte Abnahme mit der Tiefe ist feststellbar, da im Grundwasserleiter organisch C zum Teil durch Oxidation verbraucht, zum Teil durch Stoffwechselkreisläufe der Biomasse neu produziert wird	
Fe, Ca, Mg im Gestein	Oben:	Ca 4	Gew.%	Werte gesteinsbedingt oder durch Fällung von CaCO ₃ aus übersättigtem Sickerwasser, Fe durch schwankende Grundwasseroberfläche
		Mg 0,5	Gew.%	
		Fe 0,05	Gew.%	
	Mitte:	Ca 2	Gew.%	Karbonatfällung (vgl. Abnahme bei Ca ⁺⁺ und Änderung bei pH und CO ₂ -kalkaggressiv)
		Mg 0,6	Gew.%	
		Fe 0,01	Gew.%	
	Unten:	Ca 1	Gew.%	Mangel an Karbonat im Gestein möglicherweise verbunden mit leicht kalkaggressivem Wasser (vgl. CO ₂ -kalkaggressiv), Abnahme des Fe-Gehaltes durch Inlösungsgehen (pH und E _h -abhängig)
		Mg 0,1	Gew.%	
		Fe 0,01	Gew.%	
Kolonie- und Keimzahl am Gestein	Insgesamt abnehmend mit der Tiefe		Die Ergebnisse beweisen, daß mit zunehmender Tiefe des Grundwasserleiters die Organismenzahl bei möglicherweise eingeschränktem Lebensmilieu abnimmt (zunehmende Sterilität des Wassers und der Kornoberflächen).	

b. Zunahme der Werte mit der Tiefe bei:

Na⁺, Fe (ges.), HCO₃⁻ (sowohl bei über die Ionenbilanz errechneten, als auch durch Titration mit HCl ermittelten Werten), pH-Wert und ± 4 pH-Wert.

Diskussion der Werte und ihre Bedeutung:

<u>Meßgröße</u>	<u>Konzentration</u>	<u>Deutung und Zusammenhang</u>
Natrium Na^+	Oben: 27mg/l	Na^+ -Konzentration bedingt durch Eintrag mit dem Sickerwasser (Bestandteil von Niederschlägen und Düngemitteln) Zunahme der Streuung der Meßwerte mit der Tiefe deuten einen Ionenaustausch mit äquivalenten K^+ -Mengen an
	Unten: 34mg/l	
Eisen Fe (ges.)	Oben: 0,5mg/l	Löslichkeit von Fe (analog zu Mn) stark pH und E_h -abhängig
	Unten: 0,8mg/l	
Hydrogenkarbonat	Oben: 190mg/l	die HCO_3^- -Konzentration ist an der Grundwasseroberfläche dem Kalk-Kohlensäuregleichgewicht bei niedrigem pH-Wert entsprechend gering verstärkte Bildung von HCO_3^- bei höherem pH-Wert durch CO_2 -Nachlieferung aus der Denitrifikation
	Unten: 250mg/l	
pH-Wert	Oben: 6,5	saures Milieu durch Bildung von Kohlensäure aus CO_2 und H_2O sowie durch Eintrag von Huminsäuren ² (hoher KMnO_4 -Verbrauch) aus der ungesättigten Zone schwach basisches Milieu durch: 1. Verbrauch von H^+ -Ionen bei der Denitrifikation 2. Karbonatfällung
	Unten: 7,1	
$-\Delta$ pH-Wert	Oben: -0,12 Unten: -0,30	mit zunehmender Tiefe tauchen in verstärktem Maße organische Säuren im Wasser auf, die den pH-Wert erniedrigen, der normalerweise vom Puffersystem der Kohlensäure bestimmt ist. Die organischen Säuren sind möglicherweise Teilprodukte bei der Oxidation organischer Substanz und der Denitrifikation.

c. Keine Veränderung der Werte mit der Tiefe:

Unbedeutende oder vernachlässigbar geringe Konzentrationsänderungen sind bei den hydrochemisch als beständig geltenden (über ein weites pH- und E_h -Feld stabilen) Ionen Mg^{++} , Cl^- und SO_4^{--} feststellbar.

5.1.6.1. Chemische Reaktionen

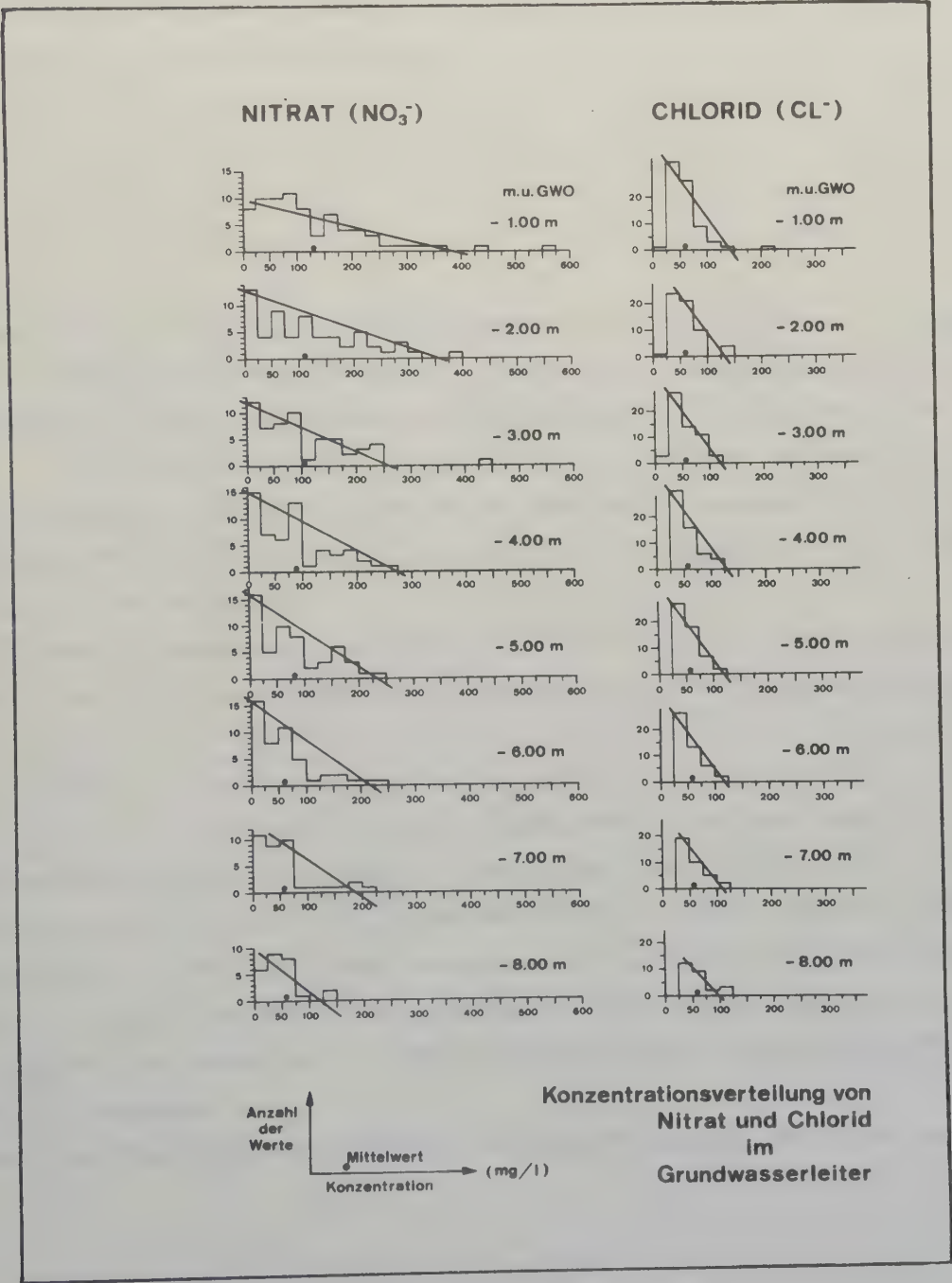
Die Ursachen der in den Abbildungen 22 und 23 zusammengefaßt dargestellten, tiefenabhängigen Veränderungen der Grundwasserchemie lassen sich durch statistische Untersuchungsmethoden in ihren Ergebnissen erhärten. Diese sind vor allem:

a. Häufigkeitsverteilungen aller im Grundwasser gemessenen Größen (vgl. Anlage 26 bis 46),

b. Korrelation der Meßwerte

- nur für 1m unterhalb der Grundwasseroberfläche (vgl. Abb. 25)
- unter Einbeziehung der Tiefe als Meßgröße (vgl. Abb. 26).

Aus den Häufigkeitsverteilungen (vgl. Anlage 26 bis 46), deren Klassenbreiten mit einem Vertrauensbereich von 99% gewählt wurden, ist ersichtlich, daß die überwiegende Mehrzahl aller Meßgrößen und Ionen keine Normalverteilung aufweist. Vergleicht man die Häufigkeitsverteilungen von Nitrat und Chlorid über die Tiefe mit der anderer Ionen (vgl. Abbildung 24), so werden bedeutsame Unterschiede sichtbar.



Das als hydrochemisch beständig geltende Chlorid-Ion weist über alle Tiefen im Bereich von 45mg/l die größten Häufigkeiten auf. Diese Konzentration entspricht den natürlichen Cl^- -Gehalten des Niederschlagswassers, angereichert durch Verdunstung. Alle oberhalb davon auftretenden Konzentrationen, die bei wachsender Konzentration in ihrer Häufigkeit abnehmen, stammen aus dem anthropogen bedingten Cl^- -Eintrag. Konzentrationen kleiner als 15mg/l treten praktisch nicht auf, weil sie unterhalb des natürlichen Normalwertes liegen. Für die gesamte Tiefe des Grundwasserleiters bleibt die Häufigkeitsverteilung des Chlorids gleich, d. h. Verteilung der Häufigkeiten, Lage der Ausgleichsgeraden, des Mittelwertes und der Standardabweichung bleiben konstant.

Das beweist, daß hinsichtlich der Dichte der Grundwassermeßstellen eine ausreichende Verteilung vorliegt und Mischungsvorgänge innerhalb des Grundwasserleiters, die mit zunehmender Tiefe zu einer Durchschnittskonzentration führen müßten, ausgeschlossen werden können.

Demgegenüber zeigt die Häufigkeitsverteilung bei Nitrat ein differenzierteres und vom Chlorid abweichendes Bild. In Tiefen von 1 und 2m unterhalb der Grundwasseroberfläche (vgl. Abb. 24) erkennt man eine deutliche Mehrgipfeligkeit der Werte:

Eine Häufungsdichte liegt bei Konzentrationen zwischen 40 und 80mg NO_3^- / l. Sie entspricht weitgehend dem unter Grünland gemessenen NO_3^- -Austrag. Das zweite Maximum von 160 bis 200mg NO_3^- / l wird durch Auswaschung aus normal genutzten Ackerflächen erzeugt.

Alle noch darüberhinaus vorhandenen Konzentrationen sind auf den übermäßigen NO_3^- -Austrag aus landwirtschaftlich intensiv genutzten Flächen zurückzuführen.

Mit zunehmender Tiefe wird dann ein deutliches Verschwinden der hohen Nitratkonzentrationen sichtbar, was bei hohem NO_3^- -Angebot einem dort bevorzugt stattfindenden Nitratabbau entspricht. Niedrige Konzentrationen treten dafür zunehmend häufiger auf und der Mittelwert (arithmetisches Mittel) nimmt über die Tiefe konstant ab. Unterhalb von 6m Tiefe sind Konzentrationen von kleiner gleich 80mg NO_3^- / l bevorzugt vorhanden und höhere NO_3^- -Gehalte treten selten auf, sodaß dort eine insgesamt eingipfelige Verteilung der Werte zu beobachten ist. Dem entspricht der Verlauf der Ausgleichsgeraden:

Nahe der Grundwasseroberfläche, im "jungen" Wasser, ist ihre Lage flach, mit zuneh-

mender Entnahmetiefe und wachsendem "Alter" des Wassers wird sie merklich steiler. Dieses Verhalten ist ein Hinweis für einen Nitratabbau im Grundwasserleiter. Im Vergleich zum Verhalten von Chlorid und Nitrat zeigen die Häufigkeitsverteilungen (mit Mittelwert und Streuung) der übrigen Meßgrößen (vgl. Anlage 26 bis 46) folgende Zusammenhänge:

Dem Chlorid ähnliche Verteilungen (keine oder unbedeutende Konzentrationsverlagerungen mit der Tiefe) besitzen:

Magnesium

Sulfat

Dagegen liegen dem Nitrat ähnliche Verteilungen vor bei:

HCO_3^-	(aus Ionenbilanz)	Sauerstoff O_2
HCO_3^-	(aus Titration mit HCl)	CO_2 -frei
Phosphat	P (ges.)	CO_2 -kalkaggressiv
Nitrit	NO_2^-	organisch C
Calcium	Ca^{++}	KMnO_4 -Verbrauch
Eisen	Fe (ges.)	Redox-Potential E_h
Mangan	Mn (ges.)	pH-Wert
Ammonium	NH_4^+	el. Leitfähigkeit

Besondere Bedeutung haben die in letztgenannter Gruppe aufgeführten Größen deshalb, weil sie mit dem Nitratabbau in ursächlichem Zusammenhang stehen, der sich wie folgt umschreiben läßt (vgl. Kap. 5.1.8.4.):

Abnahme hoher Konzentrationen bei KMnO_4 -Verbrauch, organisch C, Sauerstoff und Phosphat mit der Tiefe, weil die organische Substanz bei dem Reaktionsprozeß aufgebraucht (oxidiert) wird.

Damit ursächlich verbunden ist die Abnahme hoher Redox-Potentiale als Folge der Sauerstoffzehrung und die Abnahme großer H^+ -Ionenkonzentrationen (steigender pH-Wert, weil organische Substanz in Form von Huminsäuren verbraucht wird).

Wechselndes Redox-Potential und Veränderung des pH-Wertes bedeuten gleichzeitig eine Änderung der Löslichkeit von Eisen und Mangan.

Demgegenüber ist die Zunahme hoher Hydrogenkarbonatgehalte mit der Tiefe eine Folge des durch Oxidation der organischen Substanz entstandenen CO_2 mit dem Wasser. In engem Zusammenhang damit steht die Abnahme der hohen Konzentrationen bei CO_2 -frei durch Erhöhung des pH-Wertes, CO_2 -kalkaggressiv und Ca^{++} durch Fällung hoher Ca^{++} -Konzentrationen, weil sie untereinander im Gleichgewicht stehen.

Die zu beobachtenden Veränderungen bei Ammonium und Nitrit, die im einzelnen im Kapitel 5.1.8.3.2. dieser Arbeit noch näher erläutert werden, lassen sich auf wechselnde, thermodynamisch bedingte Gleichgewichtsreaktionen zwischen den N-Spezies zurückführen.

Dieser hier beschriebene Vorgang des Nitratabbaus lässt sich durch Korrelation der Werte ebenfalls belegen (vgl. Abb. 25 und 26).

Da es sich um vorwiegend nichtnormalverteilte Werte handelt, wurden die Rangkorrelationen nach SPEARMAN durchgeführt.

In einer Farbabstufung wurde der Vertrauensbereich der Korrelationskoeffizienten gekennzeichnet, wobei die Signifikanzschwelle für die Korreliertheit zweier Werte bei 90, 95 und 99% liegt.

Zunehmend positive (Rang-)Korrelationskoeffizienten deuten die Möglichkeit einer direkten Abhängigkeit zweier Größen untereinander an, zunehmend negative belegen die Möglichkeit einer gegenläufigen Abhängigkeit. Zwei Größen sind unabhängig voneinander, wenn der Koeffizient gleich oder nahe Null ist (Beispiel Abbildung 26: $\text{NH}_4^+ - \text{CO}_2\text{-frei} = +0,02$), ist er dagegen nahe +1 oder -1, so liegt eine mögliche Abhängigkeit beider Größen voneinander vor (Beispiel Abbildung 26: $\text{Na}^+ - \text{Cl}^- = +0,83$).

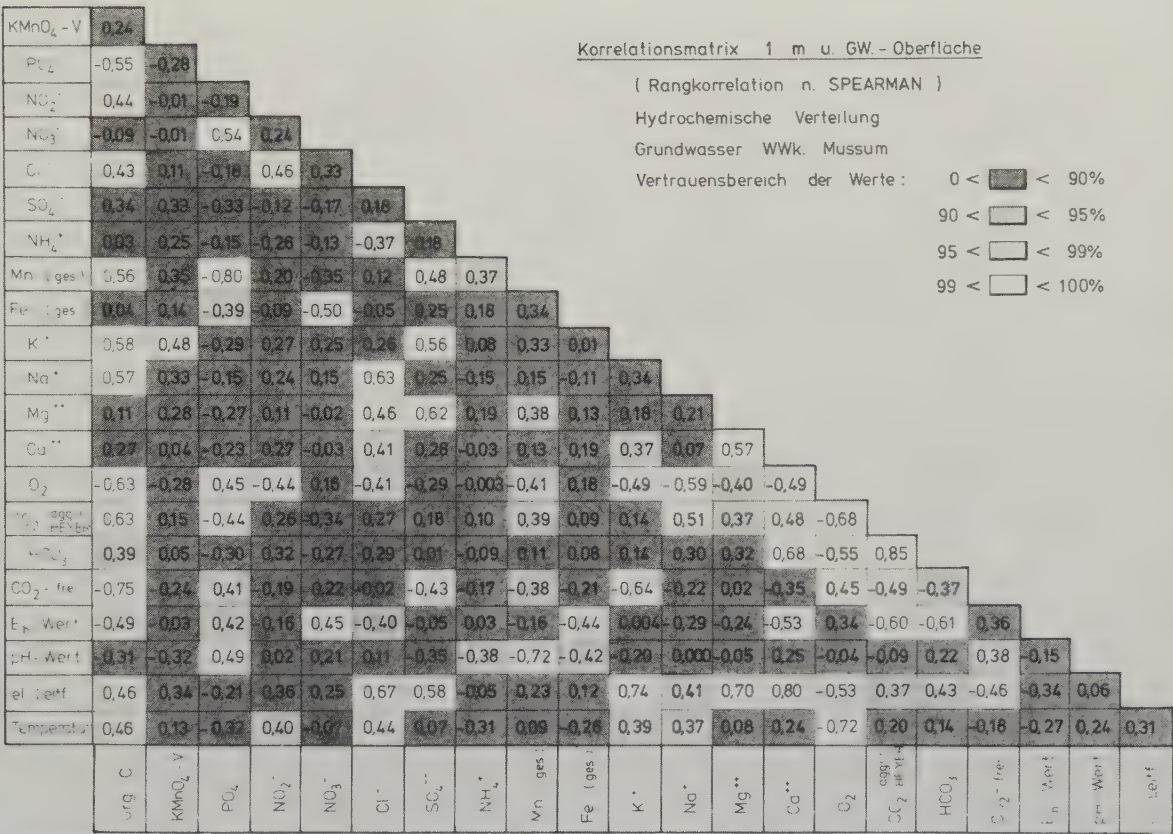


Abb. 25: Rangkorrelationen von den im Mussumer Grundwasser in 1m Tiefe gemessenen Werten

Für wesentliche, aus mineralischen und organischen Düngemitteln stammende Wasserinhaltsstoffe zeigen sich 1m unterhalb der Grundwasseroberfläche Zusammenhänge (vgl. Abb. 25), die einen gemeinsamen Eintrag mit dem Sickerwasser statistisch gut belegen:

Chlorid korreliert in 1m Tiefe mit:

$$\begin{aligned} \text{Na}^+ &= +0,63 \text{ (Korrelationskoeffizient)} \\ \text{Mg}^{++} &= +0,46 \\ \text{Ca}^{++} &= +0,41 \\ \text{K}^+ &= +0,26 \end{aligned}$$

Sulfat korreliert mit:

$$\begin{aligned} \text{Na}^+ &= +0,25 \\ \text{Mg}^{++} &= +0,62 \\ \text{Ca}^{++} &= +0,28 \\ \text{K}^+ &= +0,56 \end{aligned}$$

Nitrat korreliert mit:

$$\begin{aligned} \text{Na}^+ &= +0,15 \\ \text{K}^+ &= +0,25 \\ \text{PO}_4 &= +0,54 \\ \text{Ca}^{++} &= -0,03 \\ \text{Mg}^{++} &= -0,02 \end{aligned}$$

$$\text{KMnO}_4\text{-Verbrauch} = -0,01$$

Gegenläufige Tendenzen weisen aus chemischen Gründen folgende Werte auf:

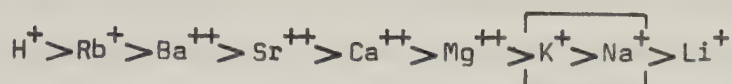
HCO_3^-	-	CO_2 -frei	= -0,37
HCO_3^-	-	O_2	= -0,55
E_h -Wert	-	pH-Wert	= -0,15
O_2	-	NO_2^-	= -0,44
O_2	-	org. C	= -0,63
O_2	-	Mn (ges.)	= -0,41

Mit zunehmender Tiefe unterhalb der Grundwasseroberfläche, d. h. mit wachsender Reaktionszeit treten dann entscheidende Veränderungen bei den Korrelationskoeffizienten auf (vgl. Abb. 26), die sich mit den Aussagen der Tiefenverteilungen (vgl. Abb. 22 und 23) decken:

Org. C	-	Tiefe	= +0,19	CO_2 -frei	-	Tiefe	= -0,03
KMnO_4 -V.	-	Tiefe	= +0,08	E_h -Wert	-	Tiefe	= -0,13
PO_4	-	Tiefe	= +0,13	pH-Wert	-	Tiefe	= +0,26
O_2	-	Tiefe	= -0,03	NO_3^-	-	Tiefe	= -0,06
CO_2 -aggr.	-	Tiefe	= +0,32	K^+	-	Tiefe	= +0,02
HCO_3^-	-	Tiefe	= +0,36	Na^+	-	Tiefe	= +0,37

Nach RENICK (1924), RIFFENBURG (1925), HARRASSOWITZ (1933), SCHÖLLER (1934), ØDUM & CHRISTENSEN (1936) und SCHWILLE (1953 und 1954) dürften für einen Kationenaustausch im Boden besonders organische Substanzen und Tonminerale mit ihren ladungsaktiven Oberflächen verantwortlich sein.

Nach MATTHESS (1973) läßt sich für Kationen eine allgemeine Abfolge der Bindungsintensität aufstellen:



Daraus geht hervor, daß Kalium bei dem jetzigen, hohen Angebot aus Düngemitteln bevorzugt adsorbiert und dafür Natrium in nahezu äquivalenten Mengen freigesetzt wird.

5.1.7. Hydromechanische Einflüsse

Für die sich innerhalb des geschichteten Grundwasserleiters abspielenden chemischen Reaktionen ist es von besonderem Interesse, mögliche Einflüsse der hydromechanischen Dispersion und der molekularen Diffusion auf die Konzentrationsverteilung hin zu untersuchen.

Wie den Schichtmessungen in den Brunnen PEU 7, 8 und 9 (vgl. Anlage 5, 6 und 7) und den 22 Pegeln des Einzugsgebietes (vgl. Abb. 22 und 23) entnommen werden kann, ist über mehrere Jahre trotz der Grundwasserströmung für jeden Entnahmeort die Verteilung der Ionenkonzentrationen und Meßwerte über die Tiefe konstant.

So gilt für den PEU 7 und 8 (vgl. Anlage 5 und 6), daß die Grenze zwischen NO_3^- -reichem Wasser aus intensiver Ackernutzung und NO_3^- -armem, aus Grünlandbereichen stammendem Wasser über einen Untersuchungszeitraum von 2 Jahren in unveränderter Tiefe nachweisbar bleibt.

Es muß somit davon ausgegangen werden, daß eine Vermischung von Wasser aus verschiedenen Tiefen untereinander zu vernachlässigen ist, besonders da, wo durch eine Scharung der Grundwasserstromlinien eine hohe Fließgeschwindigkeit des Wassers verursacht wird. Diese Voraussetzungen treffen für den Einzugsbereich A in besonderem Maße für Gebiete nahe der Brunnengalerie zu.

5.1.8. Nitratabbau

Bei der Verbesserung der Grundwasserqualität durch das nachgewiesene, natürliche Selbstreinigungsvermögen des Grundwassers muß zwar die Verminderung einer Nitratbelastung wünschenswert erscheinen, es ist jedoch darüberhinaus zu klären, welchen

Einfluß dieser Vorgang auf eine Veränderung der allgemeinen Grundwasserchemie besitzt und welche Vor- und Nachteile für das im Wasserwerk gehobene Grundwasser daraus resultieren.

Die Untersuchungen sollen darüberhinaus zeigen, daß generell die Möglichkeit besteht, hygienisch bedenkliche NO_3^- -Konzentrationen im Förderwasser zentraler Wasserversorgungsunternehmen dadurch zu verringern, daß nach Kenntnis der hydromechanischen und hydrochemischen Eigenschaften des Grundwasserleiters landwirtschaftliche Flächen mit hohem NO_3^- -Austrag an hydromechanisch günstige Stellen des Einzugsgebietes verlegt werden, um die passive Selbstreinigung des Grundwasserleiters optimal zu nutzen.

5.1.8.1. In der Literatur beschriebener Nitratabbau

Zahlreiche Autoren des In- und Auslandes verweisen auf die Möglichkeit, hohe Nitratgehalte im Wasser durch bakterielle Denitrifikation zu vermindern.

Für das im ungesättigten Bodenbereich perkolierende Sickerwasser sind Denitrifikationsvorgänge seit langem bekannt und werden von STUNDL (1968), SCHULZ (1970), MEEK, GRASS, WILLARDSON & MCKENZIE (1970) und PEKDEGER (1977) beschrieben. Beim Nitratabbau wird hauptsächlich eine Reduktion von NO_3^- zum N_2 bzw. N_2O angenommen, das durch Diffusion in die Bodenluft entweicht.

Für den Grundwasserbereich liegen dagegen nur sehr vage Andeutungen über mögliche Denitrifikationserscheinungen von den Autoren NÖRING, FARKASDI, GOLWER, KNOLL, MATTHESS & SCHNEIDER (1968), MATTHESS (1972) und STREBEL, RINGER & GIESEL (1973) vor, die einen direkten NO_3^- -Abbau dort zwar für möglich und sogar wahrscheinlich halten, aber keine exakten Angaben über Art, Bedingungen und Form des Reaktionsverlaufs machen.

Nach GERB (1953) werden Wässer mit einem O_2 -Gehalt von weniger als 1,4mg/l als "reduzierte Wässer" bezeichnet (Normalgehalte: 6 - 12mg O_2 / l) und SCHWILLE & VORREYER (1969) und GOLWER et al. (1970) verweisen in diesem Zusammenhang auf typische Kennzeichen dieser Wässer:

Wachsende Temperatur, sinkendes Redox-Potential (E_h), steigende Gehalte bei Eisen, Mangan, Ammonium und Nitrit und die Bildung von H_2S . Charakteristisch ist die Abnahme bzw. das Fehlen von Nitrat als Folge bakterieller Reduktion (n. BAAS BECKING, KAPLAN & MOORE, 1960), wie sie häufig in der "Reduktionszone" unter Mülldeponien zu beobachten ist.

Denitrifikation von Abwässern unter labormäßigen Bedingungen wird von DELIUS (1959), BRINGMANN, KÜHN & WAGNER (1959) und YOUNG, BUNGAY, BROWN & PARSONS (1964) beschrieben, wobei grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung stehen:

1. Chemische Reduktion von NO_3^- (mit starken Reduktionsmitteln)
2. Mikrobielle Reduktion (mit Hilfe von Biokatalysatoren).

Für den in der Natur wirksamen, mikrobiellen Nitratabbau nehmen alle Autoren übereinstimmend drei Grundvoraussetzungen an:

1. Das Vorhandensein von Wasser als Lebensbereich der nitratreduzierenden Bakterien
2. Ein Gehalt an freiem, im Wasser gelösten Sauerstoff, der nach GERB (1953) ca. 1/10 der (temperaturabhängigen) Sättigungskonzentration nicht überschreiten sollte
3. Gegenwart von organischer Substanz (z. B. Kohlenwasserstoffe, Eiweiße, Huminsäuren, Fette, Kohlehydrate etc.), die den Organismen als Kohlenstoffquelle und Elektronendonator dient.

Nach KLOTTER (1969) kommt für die Nitratreduktion eine Vielzahl hochspezialisierter Organismenarten in Betracht, deren wohl bedeutsamsten Vertreter "Achromobacter sp., Pseudomonas sp. und Bacillus sp." sind. Sie werden als chemotrophe Bakterien bezeichnet, weil sie in einem sauerstoffarmen Milieu den chemisch gebundenen Sauerstoff verwenden, um ihre allgemeinen Lebensfunktionen aufrecht zu erhalten.

Derselbe Autor führt als Definition an: "Mikroorganismen, die Nitrite und Nitrate enzymatisch spalten und den primär gebundenen Sauerstoff zur Atmung verwenden können (sog. Reduktionsatmung), heißen Denitrifikanten; der Vorgang selbst wird als Denitrifikation bezeichnet".

Für diese gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten:

- a. Autotrophe Denitrifikanten können Chemoenergie aus der Oxidation von molekularem Wasserstoff gewinnen, um damit Assimilationsvorgänge einzuleiten.

(Anmerkung: Assimilation = Verwendung von CO_2 als Kohlenstoffquelle zum Aufbau von organischen Verbindungen nach der Reaktionsgleichung:

$$6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{ (Zucker)} + 6 \text{O}_2 + \Delta \text{H}$$
 Voraussetzung: Sonnenlicht + Chlorophyll²).

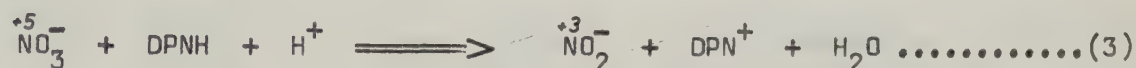
- b. Heterotrophe Denitrifikanten bauen die zum Leben benötigten Kohlehydrate und Eiweiße aus bereits im Wasser vorhandenen, organischen Kohlenstoffverbindungen auf (nicht durch Assimilationsvorgänge, weil ihnen das Chlorophyll und das Sonnenlicht fehlt).

Der gewonnene Energiebetrag aus der Denitrifikation dient, wie die Atmungsenergie im allgemeinen der Unterhaltung der Lebensfunktionen. Dieser Reaktionsablauf ist für den Grundwasserbereich der entscheidende!

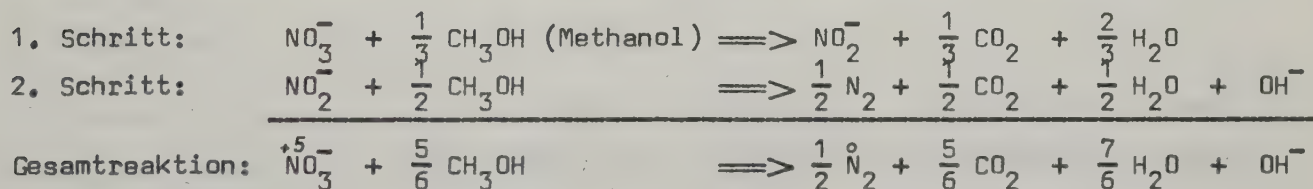
Nach DECKER, JUNGERMANN & THAUER (1970) vollziehen sich die Reaktionen auf enzymatisch - katalytischem Wege, wobei ein dabei stattfindender Elektronentransport den entscheidenden Energiegewinn ausmacht. Nach KLOTTER (1969) sind drei Fermentsysteme wichtig:

1. Nitrat aktivierende Nitratase = Nitratreduktase
2. Nitrit aktivierende Nitritase = Nitritreduktase
3. Wasserstoff aktivierende Dehydrogenase.

Hauptbedeutung kommt dem Nitratreduktase - Ferment "Diphosphorpyridinnucleotid - Wasserstoff" (DPNH + H⁺) zu, das dafür sorgt, daß die Reaktion wie folgt abläuft:



Dabei ist der Nitratstickstoff der Oxidationsstufe +5 zum Nitrit in die Oxidationsstufe +3 überführt worden. Das entstehende Nitrit kann weiter fermentativ reduziert werden, wobei die optimale Endstufe nichttoxischer, elementarer Stickstoff (N₂) ist. Bei Anwesenheit von organischer Substanz (zur Kohlenstoffnachlieferung) läßt sich nach St. AMANT & McCARTY (1969) der Reaktionsvorgang wie folgt beschreiben:



Neben den hier aufgeführten Modellgleichungen sind auch Abbaureihen zum Distickstoffoxid (N₂O = "Lachgas"), oder im sauerstoffarmen Milieu zum Stickoxid (NO) hin bekannt. Die Ursachen, die zu der aus hygienischen Gründen unerwünschten Entwicklung von Stickoxiden führen, sind nicht bis ins einzelne geklärt, scheinen jedoch stark pH-abhängig zu sein. So beobachtete LANCE (1972), daß vorzugsweise bei niedrigem pH (<6,0) N₂O bzw. NO gebildet wurde, während bei neutralem bis schwach alkalischem pH-Wert elementarer Stickstoff (N₂) das Hauptreaktionsprodukt darstellte.

5.1.8.2. Beobachtungen

Umfassende Untersuchungen zur räumlichen Verteilung von Nitrat im Mussumer Grundwasserleiter ergeben das Bild einer vertikalen Abnahme der NO₃⁻-Konzentrationen.

Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse von 4 zeitlich verschiedenen Schichtmessungen in allen Pegeln des Einzugsgebietes. Sie belegen, daß insgesamt die Verteilung der Nitratkonzentrationen im Grundwasserleiter zeitlich konstant ist und sich stabile Reduktionsverhältnisse eingestellt haben.

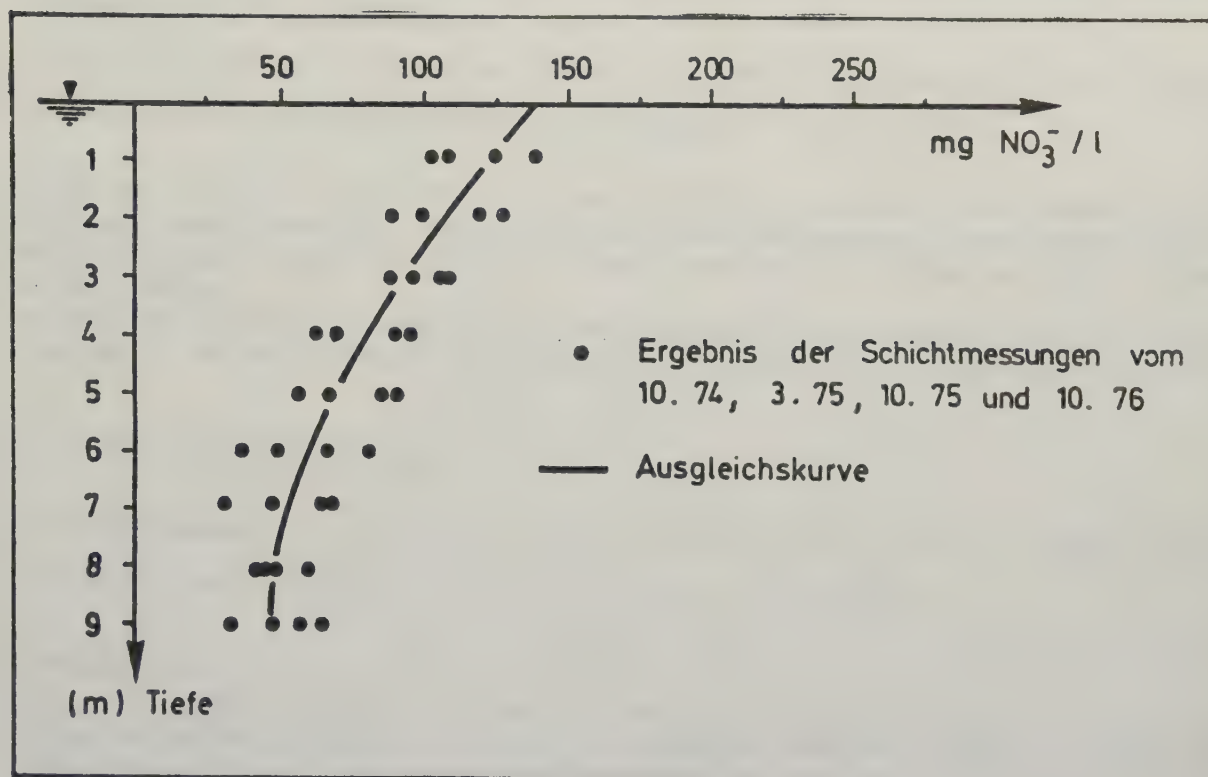


Abb. 27: Ergebnis von 4 Schichtmessungen zur NO₃⁻-Situation im Mussumer Grundwasserleiter

Nahe der Grundwasseroberfläche ist die Abbaurrate besonders hoch (= steiler Gradient), da das NO₃⁻-Angebot aus dem landwirtschaftlich bedingten Eintrag dort naturgemäß am größten ist. Die mittlere NO₃⁻-Konzentration liegt dort bei 100 bis 150mg/l. In einer Tiefe von 6 bis 8m verlangsamt sich die Abnahme, und die Nitratgehalte nähern sich offensichtlich asymptotisch einer Grenzkonzentration von ca. 40 bis 80mg/l, die gleichzeitig einen Stillstand des natürlichen Nitratabbaus markiert.

5.1.8.3. Thermodynamische Überlegungen

Da beim Nitratabbau innerhalb des Grundwasserleiters Redoxvorgänge (Nitratstickstoff wird reduziert, Kohlenstoff der organischen Substanz oxidiert) eine wesentliche

Rolle spielen, erscheint es wichtig:

- a. Thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen für reine, wässrige N-Lösungen anzustellen, die Hinweise auf die "Reaktion" des natürlichen Systems "Grundwasser" auf die künstlich durch Eintrag erhöhten NO_3^- -Konzentrationen geben können und damit Aussagen über die Beständigkeit des Nitrat-Ions im Grundwasserleiter zu ermöglichen.
- b. Das durch pH-Wert und Redox-Potential (E_h -Wert) festgelegte "Milieu" mit dem Lebensbereich nitratreduzierender Organismen zu vergleichen.

In der allgemeinen Definition der Chemie werden Oxidationen und Reduktionen als Vorgänge beschrieben, bei denen zwischen Reaktionspartnern (Reaktanden) Elektronenverschiebungen wirksam sind, die zu einer Änderung der Oxidationsstufen (Wertigkeiten) führen.

Als Maß für die relative Aktivität von oxidiertem und reduziertem Stoff, die nebeneinander in einem System im Gleichgewicht vorhanden sind, dient das Redox-Potential.

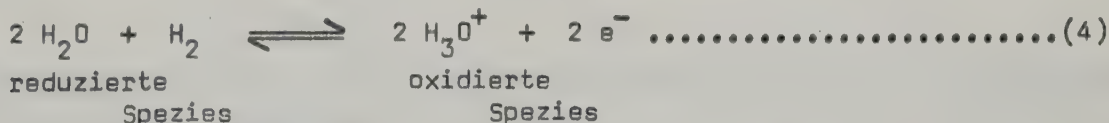
5.1.8.3.1. Stabilität "Wasser"

Da der Nitratabbau in wässriger Lösung abläuft, ist es wichtig, zunächst das thermodynamische Stabilitätsfeld von Wasser zu betrachten.

1. Bedingung:

Reaktionsgleichgewicht zwischen dem Redoxpaar H_2 / H^+ .

Die im Wasser gelösten H^+ -Ionen (= oxidierte Spezies) stehen im chemischen Gleichgewicht mit der reduzierten Spezies H_2 :



Die NERNST'sche Gleichung ergibt sich für diese Reaktion als:

$$E_h = E_{0_{\text{H}_2}} + \frac{0,0592}{2} \cdot \log \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \dots\dots\dots (5)$$

Definitionsgemäß ist

$$E_{0_{\text{H}_2}} = 0 \quad \text{und} \quad \log (a_{\text{H}^+})^2 = -2 \text{ pH}, \text{ soda\ss sich aus Gleichung (5) ergibt:}$$

$$E_h = -0,0592 \text{ pH} - 0,0296 \log p_{\text{H}_2} \dots\dots\dots (6)$$

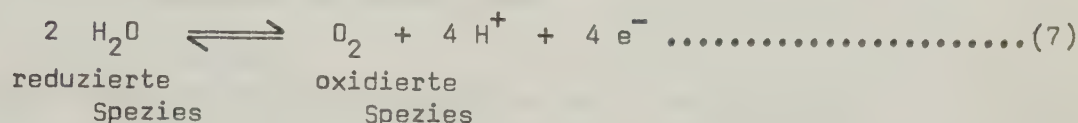
Bei steigendem pH-Wert (= Verringerung der H^+ -Ionenaktivität) und konstantem p_{H_2} nimmt das Redox-Potential ab!

Gleichgewichtsspannung für $p_{H_2} = 1 \text{ atm.}$ ($r_H = 0$, Zersetzungsspannung von Wasser):

$$E_h = -0,0592 \text{ pH}$$

2. Bedingung:

Reaktionsgleichgewicht zwischen dem Redoxpaar H_2O / O_2 . Elementarer Sauerstoff stellt hierbei die oxidierte Spezies, H_2O (resp. die im Wasser vorhandenen OH^- -Ionen) die reduzierte Spezies dar. Die Reaktionsgleichung lautet:



Nach NERNST gilt im Gleichgewicht:

$$E_h = E_{O_2} + \frac{0,0592}{4} \cdot \log \frac{p_{O_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{H_2O}^2} \dots\dots\dots(8)$$

Für $E_{O_2} = +1,23 \text{ Volt}$, $a_{H_2O} = 1$ und $\log(a_{H^+})^4 = -4 \text{ pH}$ ergibt sich:

$$E_h = 1,23 - 0,0592 \text{ pH} + 0,0148 \log p_{O_2} \dots\dots\dots(9)$$

Abnehmende Sauerstoffkonzentrationen bei konstantem pH-Wert im Wasser bedeuten daher eine Abnahme des Redox-Potentials!

Gleichgewichtsspannung für $p_{O_2} = 1 \text{ atm.}$ ($r_O = 0$, Zersetzungsspannung von Wasser):

$$E_h = 1,23 - 0,0592 \text{ pH}$$

Das Stabilitätsfeld von Wasser läßt sich, wie Abbildung 28 erläutert, in Abhängigkeit vom pH-Wert und E_h -Wert darstellen.

Darin ist die untere Stabilitätsgrenze von Wasser gekennzeichnet durch die Linie, an der der Partialdruck $p_{H_2} = 1 \text{ atm.}$ ist (Def.: $r_H = -\log p_{H_2}$).

Analog gilt für die obere Stabilitätsgrenze $p_{O_2} = 1 \text{ atm.}$ (Def.: $r_O = -\log p_{O_2}$).

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von H_2O aus seinen Elementen



$$\log k_{(10^\circ \text{C})} = \log (p_{O_2} \cdot p_{H_2}^2) = -88,6 \dots\dots\dots(11)$$

Daraus folgt:

$$\log p_{O_2} + 2 \log p_{H_2} = -88,6 \quad \text{oder}$$

$$r_O + 2 r_H = 88,6$$

Im Gleichgewicht $2 p_{O_2} = p_{H_2}$ gilt:

$$rO - \log 2 = rH$$

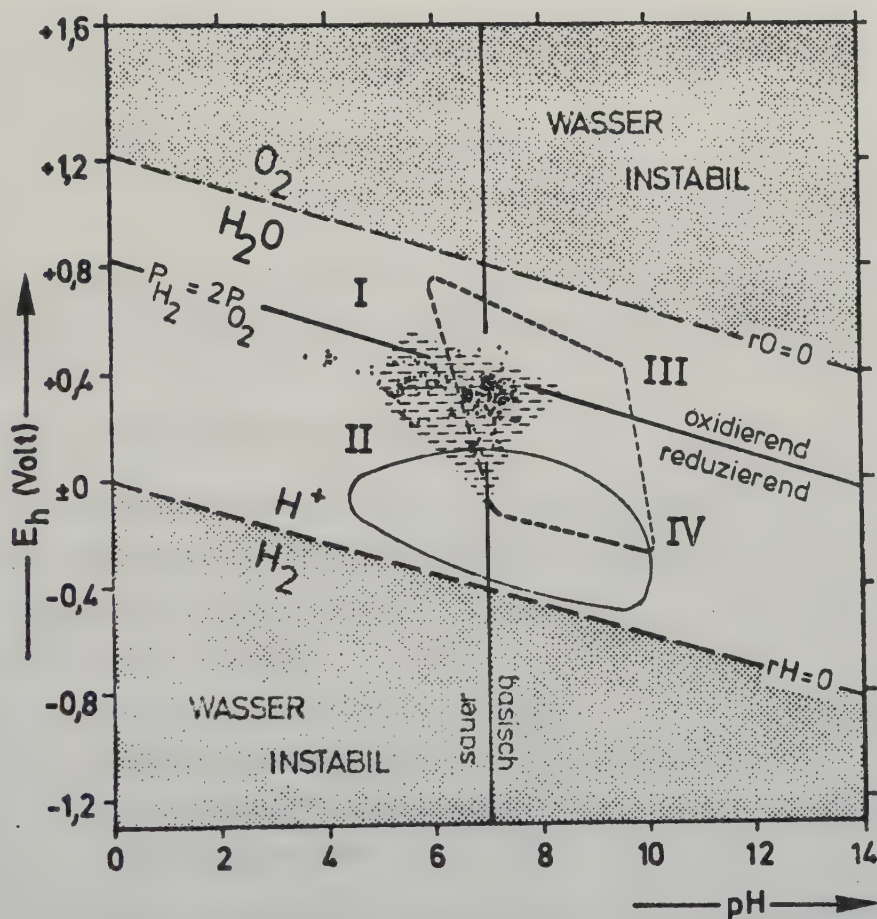
und $rO + 2 (-\log 2 + rO) = 88,6 \dots\dots\dots(12)$

Für die obere Stabilitätsgrenze von Wasser gilt:

$$rO = 29,73 .$$

Für die untere Stabilitätsgrenze von Wasser gilt:

$$rH = 29,43 .$$



- Bereich natürlicher Grundwasservorkommen
- Grundwasseranalysen beim WWk. Mussum
- Lebensbereich der Denitrifikanten
- Lebensbereich der Sulfatreduzierer

Abb. 28:
Stabilitätsdiagramm
von Wasser und Lebens-
bereiche chemotropher
Organismen (n. BAAS
BECKING et al., 1960)

Oberhalb der so festgelegten Grenze besitzt Wasser eine stark oxidierende Wirkung, bei niedrigeren Redoxspannungen eine zunehmend reduzierende Wirkung. Berücksichtigt man in diesem Zusammenhang die vom pH-Wert bekannte Einteilung in einen sauren und einen basischen Bereich (Neutralbereich $\text{pH} = 7$), so lassen sich 4 Quadranten unterteilen, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Wirkung voneinander unterscheiden (vgl. Abb. 28):

- I Saures Milieu, oxidierende Wirkung (niedriger pH-Wert, hohes Redox-Potential)
- II Saures Milieu, reduzierende Wirkung (niedriger pH-Wert, niedriges Redox-Potential)
- III Basisches Milieu, oxidierende Wirkung (hoher pH-Wert, hohes Redox-Potential)
- IV Basisches Milieu, reduzierende Wirkung (hoher pH-Wert, niedriges Redox-Potential).

Im Schnittpunkt der pH und E_h -abhängigen Neutrallinien liegt der Neutralpunkt von Wasser bei:

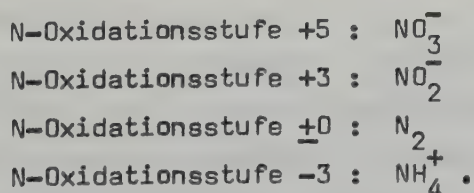
$$\begin{aligned}\text{pH} &= 6,99 \\ E_h &= + 0,378 \text{ Volt} \quad (\text{bei } + 25^\circ\text{C})\end{aligned}$$

Die im Mussumer Grundwasser gemessenen pH- und E_h -Werte liegen im Mittel in den reduzierend wirkenden Quadranten II und IV (vgl. Abb. 28) !

5.1.8.3.2. Stabilität der N-Spezies

Für die thermodynamische Stabilität der Stickstoff-Spezies in wässriger Lösung ist das Vorhandensein unterschiedlicher N-Oxidationsstufen und ihre Aktivitäten (bzw. Fugazitäten) maßgebend.

Im Grundwasser liegt vor:



Die Gase N_2O , NO und NO_2 (Oxidationsstufen von N : +1, +2, +4) spielen im Grundwasser keine Rolle, da dort ihre Fugazitäten vernachlässigbar gering sind.

In der Abbildung 29 sind für eine reine, wässrige N-Lösung die Stabilitätsfelder der wesentlichen Stickstoff-Spezies dargestellt, wobei das Stabilitätsfeld von Wasser berücksichtigt wurde.

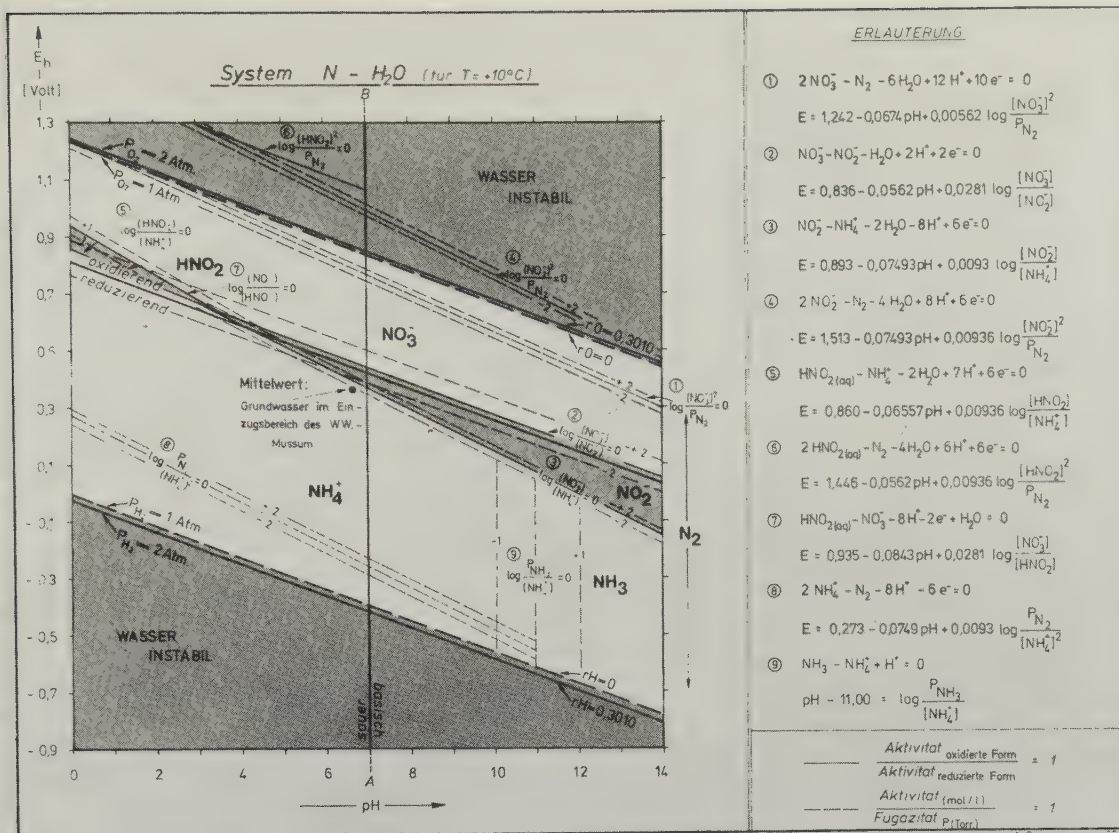


Abb. 29: Stabilitätsfelder wesentlicher Stickstoff-Spezies in reiner, wässriger Lösung

Für dieses variiert die untere und obere Grenzlinie, da mit zunehmender Wassertiefe der Zersetzungspartialdruck von H₂ bzw. O₂ linear zunimmt. Bei einer mittleren, grundwassererfüllten Mächtigkeit von 10m können maximale Drücke von $p_{\text{H}_2} = 2 \text{ atm.}$ (bzw. $p_{\text{O}_2} = 2 \text{ atm.}$) auftreten, die insgesamt den thermodynamisch stabilen Bereich von Wasser nur geringfügig ausweiten.

Unter oxidierenden Bedingungen stellt NO₃⁻ die stabile Stickstoffverbindung dar (vgl. Abb. 29), die für den dargestellten Bereich (0 bis 14) pH-unabhängig ist. Undissoziierte HNO₂ ist in diesem Zusammenhang zu vernachlässigen, weil sie bei den in Mussum vorliegenden pH-Werten nicht mehr beständig ist. Dagegen liegt bei pH-Werten oberhalb von 4,0 im schwach reduzierenden bis alkalischen Milieu die dissoziierte Komponente NO₂⁻ vor.

Im reduzierenden Bereich von Wasser ist das NH₄⁺-Ion die stabile N-Variante, im extrem basisch-reduzierenden Milieu tritt im Wasser gelöstes Ammoniak (NH₃) auf.

Elementarer Stickstoff (N₂) besitzt ein weites Stabilitätsfeld, das vom stark oxidierenden Bereich des NO₃⁻ bis zum stark reduzierenden des NH₄⁺ reicht und sich im pH-neutralen Gebiet nahezu mit der Stabilität von Wasser deckt.

Die für die einzelnen N-Phasen untereinander im Gleichgewicht ($a_{\text{ox.}} = a_{\text{red.}}$) geltenden Redox- / pH-Grenzlinien lassen sich nach Gleichung

$$E_h = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}} \quad (\text{NERNST - Gleichung}) \dots\dots\dots(13)$$

errechnen und sind in Abbildung 29 unter Punkt ① bis ⑨ aufgeführt (bei Grundwasserbedingungen von $T = + 10^\circ \text{C}$).

Da der Ausdruck $\log \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}}$ (Gleichung 13 umgeformt auf dekadischen Logarithmus) im Gleichgewicht gleich Null wird, ergibt sich eine einfache Geradengleichung, die eine lineare Abhängigkeit des Redox-Potentials (E_h) vom pH-Wert ausdrückt. Variiert man das Aktivitätsverhältnis der Redoxpartner von

$$a_{\text{ox.}} : a_{\text{red.}} = 100 : 1 \quad \text{oder} \quad a_{\text{ox.}} : a_{\text{red.}} = 1 : 100$$

$$\text{bzw.} \quad \log \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}} = +2 \quad \text{oder} \quad \log \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}} = -2 ,$$

so kann man der Darstellung entnehmen, daß sich die neuen Gleichgewichtslinien i. a. nur geringfügig ändern (Ausnahme: Gleichgewicht $\text{NH}_4^+ : \text{NH}_3$). Gleichgewichtslinien zwischen N-Komponenten, die außerhalb des Stabilitätsfeldes von Wasser liegen (z. B. Gleichungen unter Punkt ④ und ⑥), sind in diesem Zusammenhang nicht von Bedeutung.

Wirkliche N-Verteilung:

In Anlehnung an STUMM & MORGAN (1970) ist in Abbildung 30 eine Darstellungsart gewählt, die die prozentuale Aufteilung der vorliegenden N-Spezies in Abhängigkeit vom Redox-Potential (E_h) zeigt und sich auf Mussumer Grundwasserverhältnisse (1m unterhalb der Grundwasseroberfläche) bezieht. Sie entspricht einem in Abb. 29 markierten, vertikalen Schnitt A B bei pH = 7.

Die gesamte N-Aktivität setzt sich dabei zusammen aus:

N_2 -N	=	0,76	·	10^{-3}	mol/l	=	29,00 mol%	($\hat{=}$ 18,3 mg N_2 /l, 1 atm.)
NO_3^- -N	=	1,85	·	10^{-3}	mol/l	=	70,62 mol%	(gemessen)
NO_2^- -N	=	2,50	·	10^{-6}	mol/l	=	0,10 mol%	(gemessen)
NH_4^+ -N	=	6,30	·	10^{-6}	mol/l	=	0,24 mol%	(gemessen)

$$\text{Gesamt N} = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = 100,00 \text{ mol\%}$$

Abbildung 30 läßt sich wie folgt deuten:

Bei dem als konstant vorausgesetzten pH-Wert ($= 7,0$) ist unterhalb einer Redox-Spannung von ca. -0,2 Volt ausschließlich NH_4^+ die stabile Phase, die bei eingestelltem Reaktionsgleichgewicht 100 mol% des anwesenden Stickstoffs ausmacht. Bei steigendem E_h -Wert fällt die NH_4^+ -Konzentration sehr schnell ab, und es rückt dafür freies N_2 -Gas in den Stabilitätsbereich. Reaktionsgleichgewicht zwischen NH_4^+ und N_2 herrscht bei $E_h = + 0,77$ Volt.

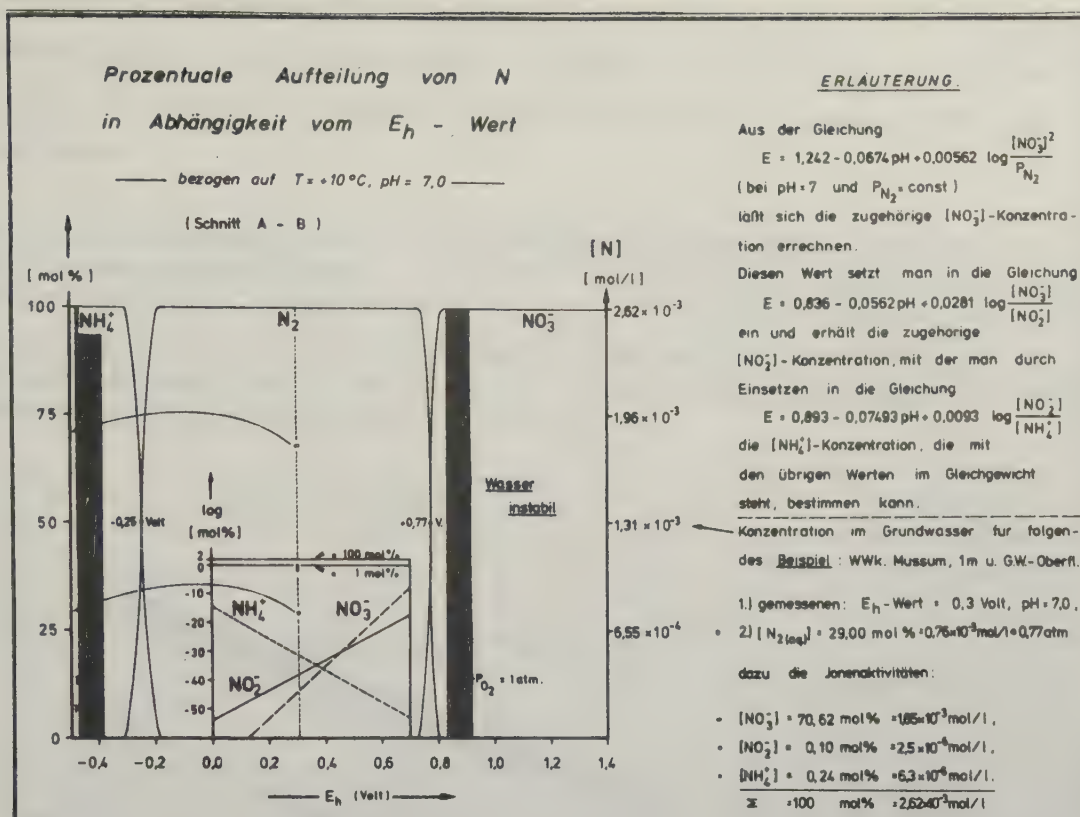


Abb. 30: Prozentuale Aufteilung der N-Spezies im Mussumer Grundwasserleiter (n. STUMM & MORGAN, 1970)

Das NO_2^- -Gleichgewicht zu den übrigen N-Spezies liegt im betrachteten E_h -Bereich von $\pm 0,0$ bis $+0,7$ Volt in Größenordnungen von 10^{-20} bis $10^{-50} \text{ mol \%}$. Um diese geringen Aktivitäten darstellen zu können, ist in Abbildung 30 eine separate Darstellung mit logarithmischer Ordinatenenteilung aufgeführt.

Für den in Mussum gemessenen E_h -Wert (im Mittel $+0,3$ Volt) beweist die in oben aufgeführte Tabelle wiedergegebene Verteilung der N-Phasen, daß kein thermodynamisch stabiles Gleichgewicht vorliegt;

Dem hier zu erwartenden N_2 -Anteil von nahezu $100 \text{ mol \%}$ (alle übrigen N-Phasen müßten unterhalb der experimentellen Nachweisgrenze liegen) steht tatsächlich nur ein N_2 -Anteil von $29 \text{ mol \%}$ gegenüber.

Das auffälligste Übergewicht liegt bei NO_3^- vor, das hier fast $71 \text{ mol \%}$ ausmacht, obgleich im Gleichgewicht zu den übrigen N-Verbindungen nur verschwindend geringe Aktivitäten stünden.

Desgleichen weisen NO_2^- und NH_4^+ deutlich überhöhte Aktivitäten auf, die nicht mit dem allgemeinen N-Gleichgewicht übereinstimmen.

Der Vergleich der beim Wasserwerk Mussum gemessenen E_h - und pH -Werte mit den N-Stabilitätsfeldern zeigt, daß die im Grundwasser festgestellten Werte im Stabilitätsfeld von N_2 und NH_4^+ liegen und weisen damit nach, daß NO_3^- thermodynamisch dort (bei alleiniger Berücksichtigung der N-Spezies) nicht stabil wäre.

- der hydrochemischen Situation im oberflächennahen Grundwasser (ca. 1m unterhalb der Grundwasseroberfläche), weil dort "junges", neu zugesickertes Wasser strömt, dessen chemisches Gleichgewicht durch starken NO_3^- -Eintrag gestört ist,
- Grundwasser nahe der Sohlfläche des Grundwasserleiters (im Mittel 8m unter der Grundwasseroberfläche), das sich nach mehrjähriger Verweilzeit im Boden im chemischen Gleichgewichtszustand befinden kann.

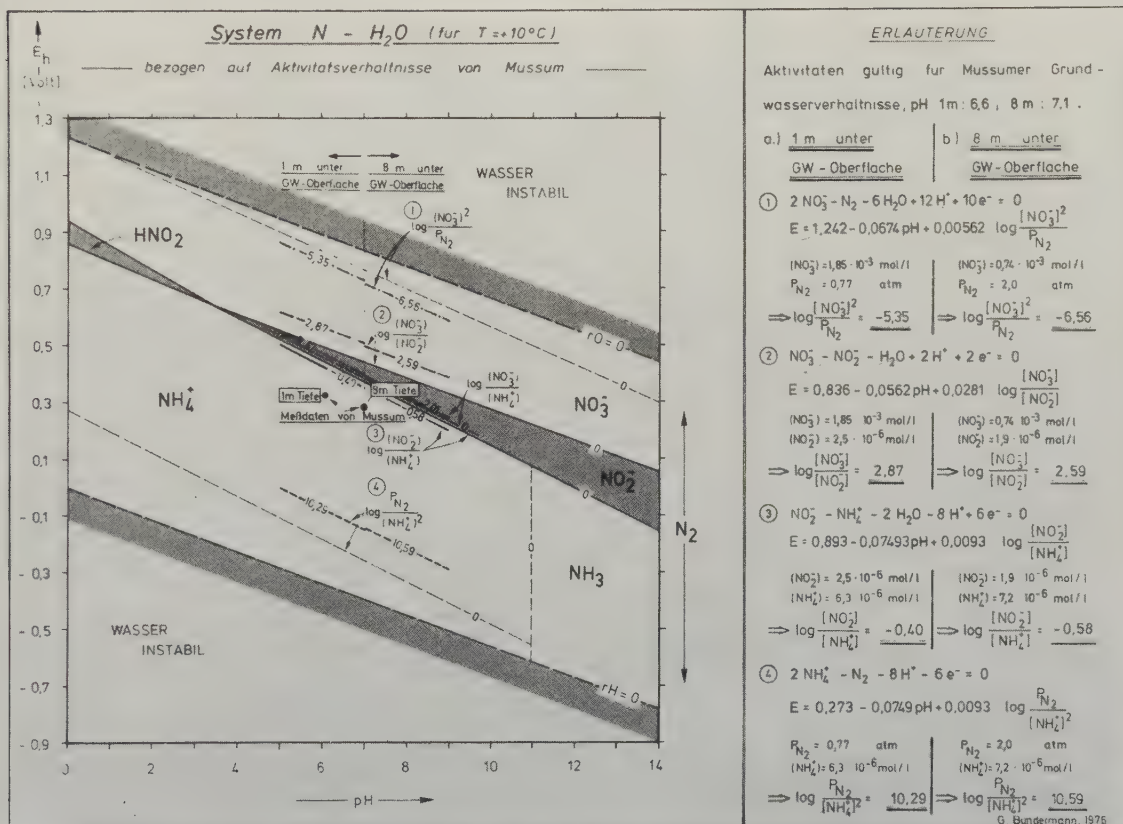


Abb. 31: System N-H₂O mit den im Mussumer Grundwasserleiter vorliegenden Gleichgewichten ² der einzelnen N-Phasen in 1 und 8m Tiefe

Auch die Darstellung in Abb. 31 bestätigt, daß die zwischen 1 und 8 m Entnahmetiefe ablaufenden Redox-Reaktionen zwar in der thermodynamisch zu erwartenden Reaktionsrichtung verlaufen, daß aber das zu den pH/ E_h -Bedingungen

gehörende Gleichgewicht (entspricht der Lage der Gleichgewichtslinie durch den zugehörigen pH/E_h -Punkt) nicht erreicht wird.

5.1.8.3.3. Verhalten anderer Redoxsysteme

Neben den Komponenten der verschiedenen N-Oxidationsstufen befinden sich auch andere Stoffe mit eigenen Redoxsystemen im Grundwasser, die das Redox-Potential ihrerseits mitbeeinflussen.

Die drei wichtigsten sind die Schwefel-, Eisen- und Manganspezies.

Mit Ausnahme des Sauerstoffs, dessen Einfluß auf das Redox-Potential im Kapitel 5.1.8.4. näher untersucht wird, kann das Verhalten der übrigen Redoxsysteme vernachlässigt werden, besonders bei denen, deren Wertigkeitsänderungen außerhalb des Stabilitätsfeldes von Wasser liegen ($\text{Cl}_2^0 / 2 \text{Cl}^-$, $\text{Ca}^0 / \text{Ca}^{++}$, $\text{Mg}^0 / \text{Mg}^{++}$, $\text{Na}^0 / \text{Na}^+$ und K^0 / K^+).

a. Stabilität der Schwefel-Spezies:

Unter den pH - und E_h -Bedingungen im Mussumer Grundwasser stellt Sulfat (SO_4^{--}) die stabile Phase dar, wie der Abbildung 32 zu entnehmen ist. Extreme Milieubereiche, bei denen eine Änderung der S-Oxidationsstufe (Schwefel im SO_4^{--} : +6-wertig, im H_2S : -2-wertig) in Betracht kommt, waren nicht nachweisbar.

b. Stabilität der Eisen- und Mangan-Spezies

Da die Löslichkeit von Eisen in starkem Maße vom pH -Wert und Redox-Potential abhängig ist, kann sowohl die Form des gelösten Fe^{2+} , als auch des Fe^{3+} (fest) vorliegen. Wie in Abbildung 33 erläutert ist, liegt die Gesamteisenaktivität im Mussumer Grundwasser mit ca. 1mg/l in einem Bereich, bei dem bereits geringe, lokale Veränderungen bei pH und/oder E_h genügen, um die Oxidationsstufe von Fe zu wechseln und damit die Löslichkeit zu beeinflussen.

Die starke Streuung der Meßwerte mit insgesamt über die Tiefe zunehmenden Gehalten an Fe (vgl. Abb. 23) macht deutlich, daß sich pH und E_h entlang der Löslichkeitslinie von Eisen bewegen (Abnahme des E_h -Wertes, Zunahme des pH -Wertes, vgl. Abb. 22) und unterhalb einer Tiefe von 5m unter Grundwasseroberfläche häufiger ins Stabilitätsfeld von Fe^{2+} fallen.

In Übereinstimmung mit der Tiefenverteilung von Mangan (vgl. Abb. 23) zeigt das Stabilitätsdiagramm der Mangan-Spezies in Abbildung 34, daß im oberflächennahen

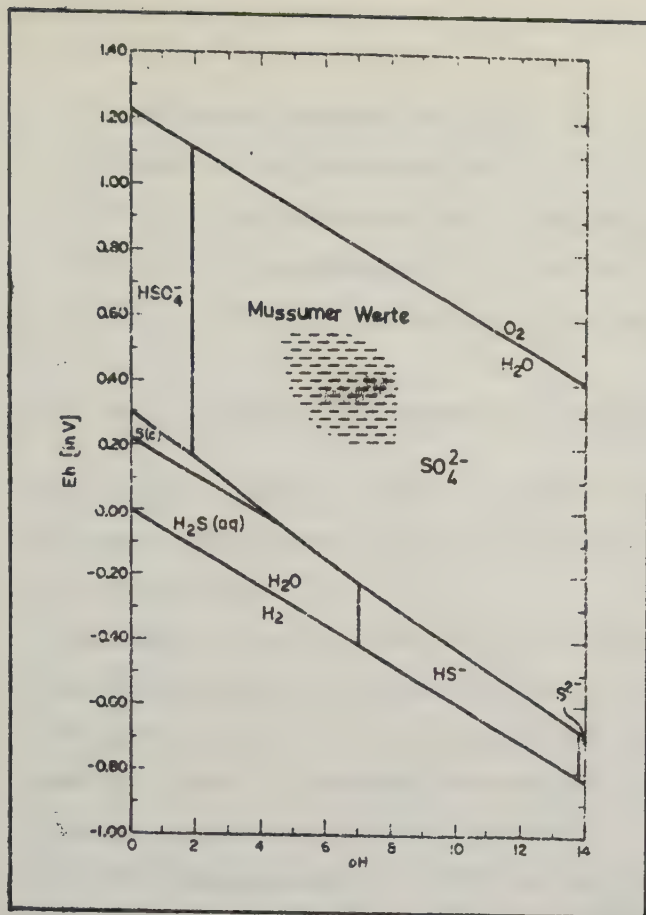


Abb. 32:

Stabilitätsfelder der Schwefelspezies bei
T = 25 °C und 1013,24 mbar. Gesamte gelöste
Schwefelaktivität 96mg/l (als SO_4), n. HEM
(1970)

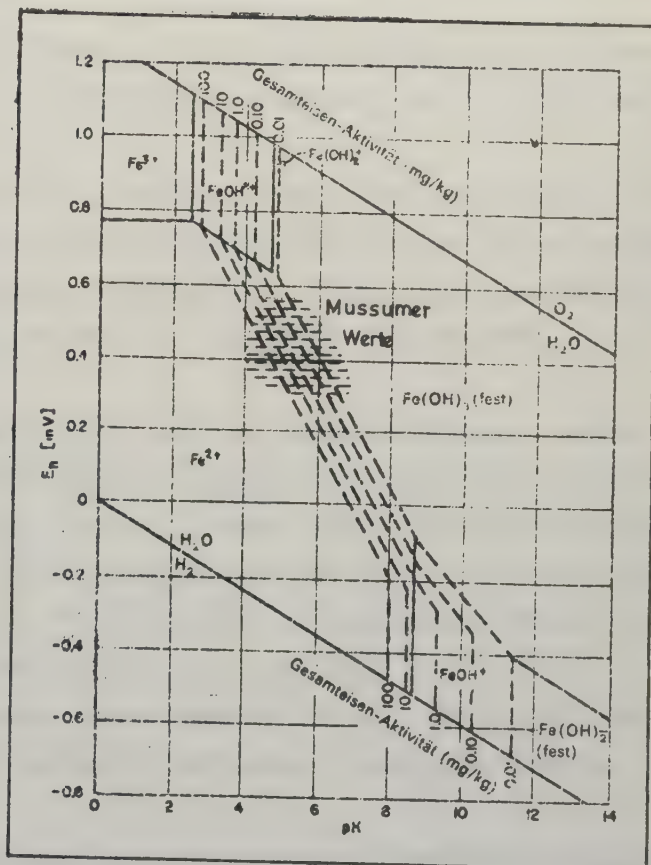


Abb. 33:

Stabilitätsfelder für die Eisen II und
Eisen III-Spezies für Aktivitäten von
0,01 - 100mg gelöstes Eisen / kg, n.
HEM (1970)

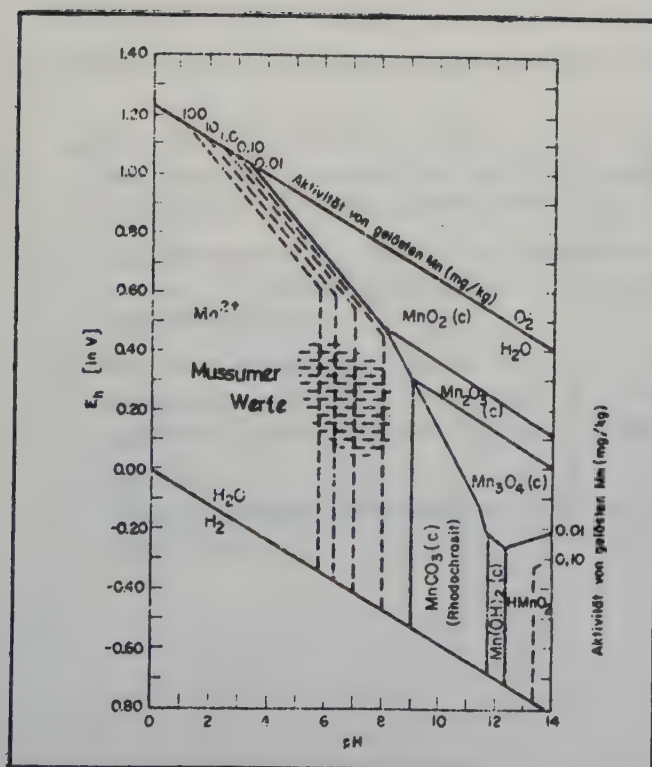


Abb. 34:

Stabilitätsfelddiagramm des Mangans bei $T = 25^\circ \text{C}$ und 1013,24 mbar. Die Aktivität der gelösten CO_2 -Arten beträgt 100mg/l (als Hydrogenkarbonat). Schwefelspezies fehlen, c = kristalline Form, n. HEM (1970)

Grundwasser Mangan verstärkt als Mn^{2+} vorliegt. Ursache dafür sind die überwiegend hohen Redox-Potentiale bei niedrigen pH-Werten.

Erst mit zunehmender Tiefe überschreitet der pH-Wert die Löslichkeitslinie für eine Gesamt-manganaktivität von 1mg/l und bewirkt durch Fällung (wahrscheinlich als $MnCO_3$) insgesamt eine Abnahme der gelösten, +2-wertigen Form.

5.1.8.3.4. pH/ E_h -Lebensbereich nitratreduzierender Organismen

Nach BAAS BECKING, KAPLAN & MOORE (1960) lassen sich innerhalb des pH - E_h Diagramms Bereiche ausgliedern, die für bestimmte chemotrophe Mikroorganismen ein Lebensoptimum darstellen.

Abbildung 28 zeigt, daß sich der Bereich der meisten, natürlichen Grundwässer mit dem Neutralpunkt von Wasser deckt. Als Punkte sind Analysenergebnisse aller Brunnen im Einzugsbereich A des Wasserwerkes Mussum eingezeichnet, die bis auf wenige Ausnahmen (lokale Grundwasserverunreinigungen) mit dem Vorkommen der meisten, natürlichen Grundwässer übereinstimmen.

Für den Lebensbereich der Nitratreduzierer gilt, daß sie offensichtlich in einem durch den Verbrauch von H^+ - und NO_3^- -Ionen schwach alkalischen Milieu (pH 6,5 bis 10) mit Schwerpunkt im reduzierenden Sektor auftreten. Da sie einen bedeutenden Anteil aller Grundwasservorkommen überdecken, können sie als in der Natur weit verbreitet angesehen werden. Korrespondierend mit der Thermodynamik der N-Spezies fällt ihr Lebensoptimum zugleich mit dem Stabilitätsfeld von N_2 zusammen.

Bakterielle Sulfatreduktion ist im Mussumer Grundwasserleiter mit Sicherheit auszuschließen, da entsprechend niedrige E_h -Werte in vollständig sauerstofffreiem Milieu nicht vorliegen.

Zusammenfassend lassen sich 4 Gründe anführen, die für einen Nitratabbau im Grundwasserleiter beim Wasserwerk Mussum sprechen:

1. Die thermodynamische Instabilität von NO_3^- unter den gemessenen pH- und E_h -Bedingungen des aus der landwirtschaftlichen Nutzung der Erdoberfläche stammenden NO_3^- , die einen Abbau zu N_2 -Gas begünstigt.
2. Die beobachtete, zeitlich konstante NO_3^- -Abnahme im Grundwasser in Abhängigkeit von Fließdauer und Verweilzeit, besonders bei NO_3^- -Spitzenkonzentrationen.
3. Das Vorhandensein eines optimalen Lebensmilieus (pH, E_h -Bedingungen) für chemotrophe Organismen (z. B. Denitrifikanten) als Voraussetzung für den mikrobiellen Nitratabbau.
4. Der Nachweis von Mikroorganismen an Sandproben des Grundwasserleitergesteins, die in der Lage sind, Nitrat zu reduzieren (vgl. Abb. 22).

5.1.8.4. Hydrochemische Vorgänge beim Nitratabbau

Unter der Annahme der Wirksamkeit mikrobieller Denitrifikation soll im folgenden ein Reaktionsschema dargestellt werden, das sowohl den chemischen Verlauf des NO_3^- -Abbaus beschreibt, als auch die damit zusammenhängenden Folgereaktionen und Veränderungen der Grundwasserchemie begründet. Als Grundlage dafür dient Abbildung 35, die die hydrochemischen Vorgänge beim Nitratabbau in einer Übersicht darstellt.

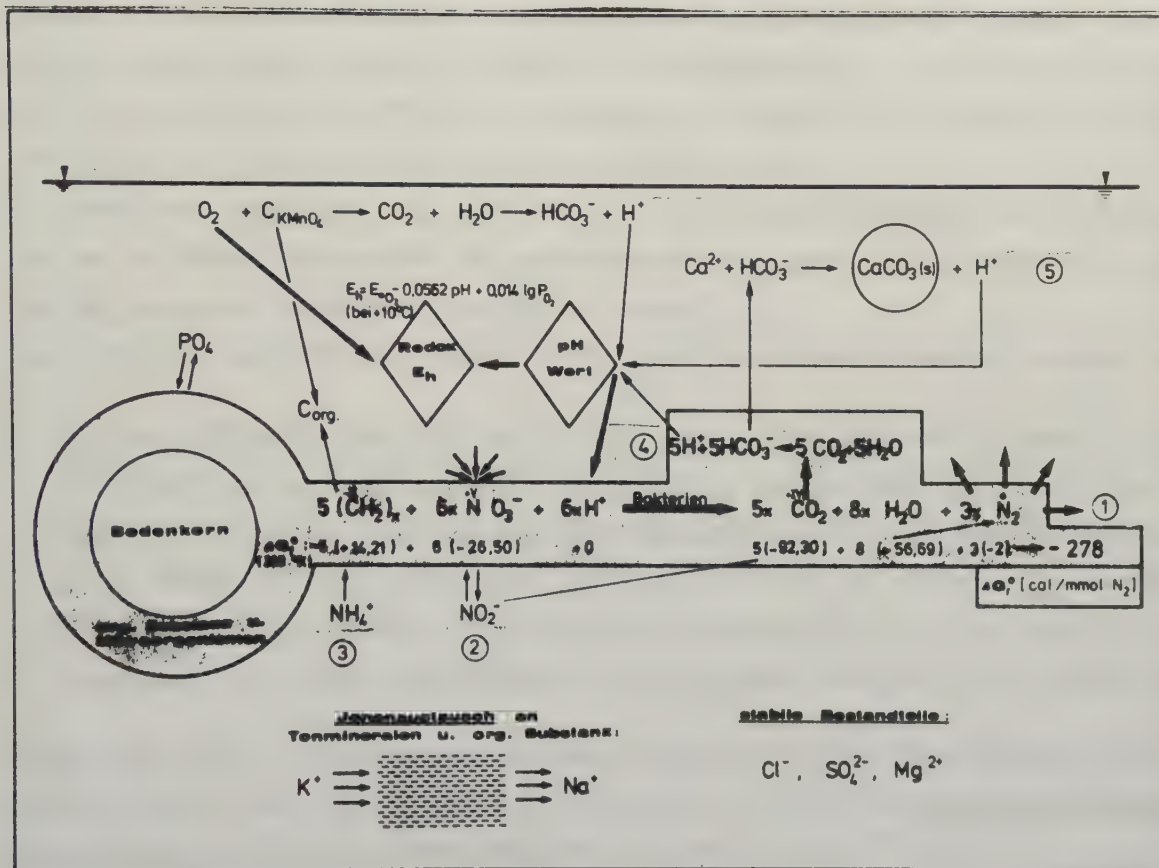


Abb. 35: Hydrochemische Vorgänge beim Nitratabbau

Die einzelnen Bodenkörner der Grundwasserleitergesteine werden von Mikroorganismen und organischer Substanz in Form eines schleimartigen Biorasens besiedelt. Als Beweis dafür gelten die zahlreichen Bodenproben, die bei Bohrungen entnommen und auf Keime (besonders solche, die in der Lage sind, Nitrat zu reduzieren) untersucht wurden. Nach mündlichen Angaben von SELENKA (Institut für Allgemeine und Umwelthygiene der Ruhr-Universität Bochum), der die Keimbestimmungen parallel mit dem Hygiene-Institut des Ruhrgebietes in Gelsenkirchen durchführte, deuten zahlreiche Anzeichen darauf hin, daß Denitrifikanten am Gestein vorhanden sind.

Innerhalb dieser biologisch aktiven Schicht, die mit dem Grundwasser im ständigen Kontakt und Stoffaustausch steht, spielt sich der Nitratabbau wahrscheinlich nach der in Abb. 35 unter ① aufgeführten Hauptreaktion ab.

Um eine möglichst allgemeingültige Aussage zu treffen, wurde als organische Substanz eine einfache Kohlenwasserstoffverbindung, ein Alkan der Form $(CH_2)_x$ mit der Kohlenstoffoxidationsstufe -2 in Gleichung ① gewählt.

Bedingt durch die Grundwasserströmung wird ständig das gelöste NO_3^- an die auf den Bodenkornoberflächen seßhaften Denitrifikanten herangeführt zusammen mit H^+ -Ionen, deren Konzentration über den pH-Wert zu bestimmen ist. Aus der Reaktionsgleichung geht ferner hervor, daß für die Reduktion von 1mol NO_3^- die gleiche Menge an H^+ -Ionen und $\frac{5}{6}$ mol an organischer Substanz erforderlich ist.

Es wird zudem deutlich, daß nur ein Teil der benötigten Menge an H^+ -Ionen von außen her an den Reaktionsbereich herantransportiert werden muß, während der größere Teil aus der engeren Reaktionszone selbst stammt.

Nach DECKER, JUNGERMANN & THAUER (1970) ist der Reaktionsablauf ebenso denkbar, wenn:

- a. NO_2^- an die Stelle von NO_3^- tritt (vgl. die in Abb. 35 mit ② markierte Gleichung), da Nitrit nur eine metastabile Entwicklung auf dem Weg der N_2 -Bildung darstellt.
- b. Statt organischer Substanz als Reduktionsmittel ein anderer Elektronendonator, z. B. Ammonium (NH_4^+) vorhanden ist (vgl. die in Abb. 35 mit ③ markierte Gleichung), da hier Stickstoff in der Oxidationsstufe -3 in der Lage ist, Elektronen abzugeben, um damit NO_3^- -Stickstoff der Oxidationsstufe +5 zu reduzieren.

Neben NO_3^- und H^+ , deren quantitativer Verbrauch in der Häufigkeits- und Tiefenverteilung (vgl. Abb. 22, 23 und 24) erfaßt ist, treten als Reaktionsprodukte hauptsächlich CO_2 , H_2O und elementarer Stickstoff (N_2) auf.

Obwohl für die Entstehung von N_2 direkte Beweise in Form von Meßdaten bisher fehlen (schwierige Trennung von N_2 aus der wässrigen Phase, aufwendige Analyse, gaschromatographisch oder massenspektrometrisch), lassen indirekte Methoden Rückschlüsse auf eine N_2 -Bilanz zu:

Aus der Abnahme von Nitrat um 62,88mg/l (von 1 auf 8m Tiefe, vgl. Abb. 23) resultiert eine N_2 -Produktion in Höhe von 14,2mg/l. Diese Gasmenge entweicht aus dem eigentlichen Reaktionsbereich ins Grundwasser. Die ständige N_2 -Nachlieferung bedeutet eine zunehmende Menge an gelöstem Stickstoff im Grundwasser, die mit zunehmender Tiefe im Grundwasserleiter den N_2 -Partialdruck erhöht.

Wie die Abbildung 36 zeigt, ist davon auszugehen, daß im Grundwasser die maximal mögliche N₂-Löslichkeit erreicht ist.

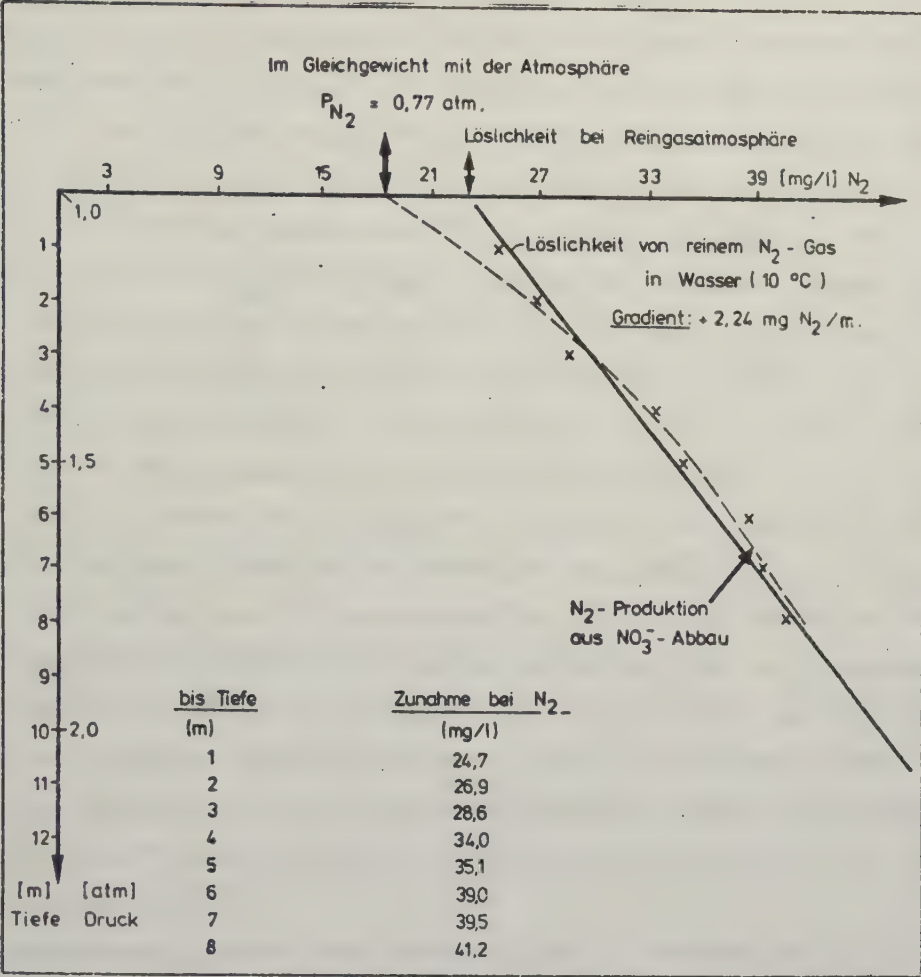


Abb. 36:
 Löslichkeit von N₂ im Wasser bei zunehmender Tiefe (Druck)

Diese läßt sich mit Hilfe des HENRY - DALTON'schen Gesetzes für Gase, die nicht mit dem Lösungsmittel chemisch reagieren, wie folgt bestimmen:

$$\lambda = k \cdot p \dots\dots\dots(14)$$

Hierin bedeutet:

- λ = Löslichkeit des Gases
- k = temperaturabhängiger Proportionalitätsfaktor, gewöhnlich: BUNSEN'scher Absorptionskoeffizient (vgl. MATTHESS, 1973)
- p = Partialdruck des Gases

Für einen N₂-Partialdruck von 790mbar (= 0,78 atm.) an der Grundwasseroberfläche und einen Absorptionskoeffizienten von 0,023 ergibt sich eine im Grundwasser gelöste N₂-Konzentration von 18,3mg/l (bei T = 10 °C).

Die Annahme der N_2 -Sättigung des Wassers geht auf die aus der Bodenzone stammenden Sickerwässer zurück, die ihrerseits von den Niederschlägen her bereits mit dem N_2 der Atmosphäre im Lösungsgleichgewicht stehen. Wie der Abbildung 23 zu entnehmen ist, erreicht der Nitratabbau gerade in den obersten Metern des Grundwasserleiters bei vermehrtem NO_3^- -Angebot sein Maximum. Hier ist der NO_3^- -Gradient am steilsten.

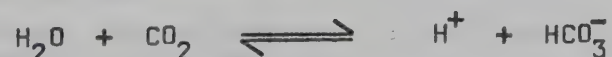
Analog dazu zeigt Abbildung 36, daß der N_2 -Gehalt des Wassers sehr schnell von 18,3mg/l an der Grundwasseroberfläche auf 24,7mg/l in 1m Tiefe zunehmen muß, wenn man von der gemessenen NO_3^- -Abnahme um 0,22mmol/l auf die produzierte N_2 -Menge schließt. Die N_2 -Sättigungskonzentration liegt in dieser Tiefe bei 25,4mg/l. In einer Tiefe von 3m unterhalb der Grundwasseroberfläche ist bereits damit zu rechnen, daß durch die sich aufaddierenden N_2 -Mengen der Sättigungsgrad im Wasser im Mittel erreicht ist. Diese Sättigung hält bis in 8m Tiefe an, wie aus Abbildung 36 durch Überschneidung beider Linien hervorgeht.

Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß sich die N_2 -Bilanz auf die NO_3^- -Mittelwerte bezieht, wobei diese wiederum eine statistische Streuung der Einzelwerte bis zu 90% beinhalten. Es mag sicherlich für einige Pegel mit hoher NO_3^- -Belastung und entsprechend starkem Nitratabbau zutreffen, daß bei verstärkter N_2 -Produktion die Löslichkeit überschritten wird. In diesen Fällen wäre mit einem Phasenwechsel bei N_2 vom gelösten zum gasförmigen Zustand zu rechnen. Obwohl derartige Entgasungsvorgänge bisher nur rechnerisch nachgewiesen worden sind, müßten im Falle des tatsächlichen Auftretens im Gelände die möglichen, nachteiligen Folgen für das Wasserwerk beachtet werden:

Entstehende N_2 -Gasblasen könnten sich im Grundwasserleiter ansammeln und die Porosität des Gesteins merklich herabsetzen, da jede Blase sich wie ein Bodenkorn verhält, das vom Wasser umströmt werden muß. Eine geringere Durchlässigkeit und ein vermindertes, nutzbares Porenvolumen des Gesteins würden eine Verringerung der gewinnbaren Wassermengen bedeuten.

Neben dem entstehenden Stickstoff tritt Kohlendioxid als Endprodukt aufoxidierten, organischer Substanz auf. Nach Gleichung (4) (in Abb. 35) ist es dafür verantwortlich, daß durch die Reaktion mit Wasser bei Bildung von HCO_3^- -Ionen der größte Teil der benötigten H^+ -Ionen für den in Gleichung (1) beschriebenen NO_3^- -Abbau bereitgestellt wird.

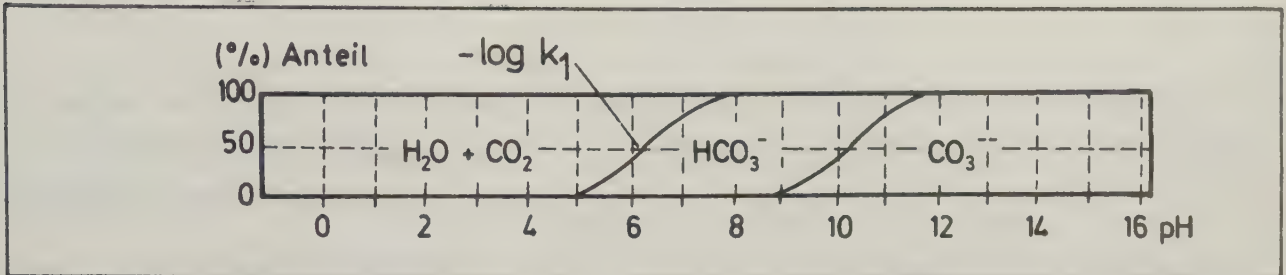
Das Gleichgewicht der Reaktion



wird durch die Säurekonstante in folgender Weise gekennzeichnet:

$$k_1 = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{CO_2}} = 3,4 \cdot 10^{-7} \text{ (mol/l) (15)}$$

Die graphische Darstellung dieser Beziehung zeigt, daß bei den in Mussum gemessenen, sauren pH-Werten nahe der Grundwasseroberfläche (vgl. Abb. 22) vorzugsweise CO_2 -frei stabil ist. Im neutralen bis schwach alkalischen Milieu nahe der Grundwassersohlfäche entsteht daraus zunehmend HCO_3^- .



In 1m Tiefe gelten folgende Aktivitätsbedingungen:

Für $a_{H^+} = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mol/l, $a_{HCO_3^-} = 2,85 \cdot 10^{-3}$ mol/l und $a_{CO_2} = 5,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l ergibt sich nach Gleichung (15) ein Wert für $k_1 = 1,27 \cdot 10^{-7}$ mol/l, der die Gleichgewichtskonstante unterschreitet und zur Bildung von CO_2 nahe der Grundwasseroberfläche führt. Häufigkeits- und Tiefenverteilung (vgl. Abb. 22 und Anl. 26 bis 46) unterstreichen diese Tendenz dadurch, daß unterhalb der Grundwasseroberfläche erhöhte Werte an freiem CO_2 auftreten und das Grundwasser dort leicht kalkaggressiv ist, wobei in diesem Bereich der Wert von Calcium im Gestein ein Minimum aufweist.

In 8m Tiefe ergibt sich folgende Situation:

$a_{H^+} = 8 \cdot 10^{-8}$ mol/l, $a_{HCO_3^-} = 3,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l und $a_{CO_2} = 3,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Der zu errechnende Wert von $7,51 \cdot 10^{-7}$ mol/l ist größer als die Gleichgewichtskonstante k_1 , was bedeutet, daß mit wachsender Wassertiefe in zunehmendem Maße hohe HCO_3^- -Konzentrationen auftauchen. Dies wird durch die Tiefen- und Häufigkeitsverteilungen ebenfalls bestätigt. Die HCO_3^- -Ionen tragen mit den Ca^{++} -Ionen zur Calciumkarbonatfällung bei (vgl. Gleichung ⑤ in Abb. 35) und setzen außerdem bei dieser Reaktion H^+ -Ionen frei.

Als Hinweis auf die Karbonatfällung dienen:

- Abnahme der maximalen Ca^{++} -Konzentrationen mit der Tiefe (vgl. Abb. 23), vor allem erkennbar an der Abnahme der Streuung der Meßwerte,
- $CaCO_3$ -Übersättigung des Wassers in 5 bis 8m Tiefe, zu erkennen am Anteil des CO_2 -kalkaggressiv in Abbildung 22,
- Anstieg des Ca-Gehaltes im Gestein, ermittelt durch Säureauszug (vgl. Abb. 22).

Als Folge von H^+ -Ionenverbrauch und Sauerstoffzehrung stellt sich eine Veränderung des Redox-Potentials ein. Für eine Grundwassertemperatur von $T = + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gilt nach Gleichung (9):

$$E_h = E_{o_{O_2}} - 0,0562\text{ pH} + 0,014\text{ log } p_{O_2} \dots\dots\dots(16)$$

mit $E_{o_{O_2}} = + 1,23\text{ Volt}$.

Bei einem Vergleich zwischen den gemessenen (vgl. Abb. 22) und den aus pH-Wert und O_2 -Konzentration nach Gleichung (16) zu errechnenden Redox-Werten werden folgende Abhängigkeiten sichtbar:

Tiefe	Temperatur	pH-Wert	p_{O_2}	E_h -Wert	E_h -Wert
(m)	($^{\circ}\text{C}$)	(-)	(atm.)	(mV)	(mV)
				errechnet	gemessen
1	10,89	6,52	0,053	846	389
8	10,58	7,07	0,016	808	349

Differenzen: $\Delta p_{O_2} = 0,037$ $\Delta E_h = 38$ $\Delta E_h = 40$

Die im Gelände zu beobachtende Änderung des Redox-Potentials kann somit als Folge der abnehmenden Sauerstoffkonzentration und der Verringerung des pH-Wertes im Grundwasser angesehen werden.

Die Abnahme des $KMnO_4$ -Verbrauchs ist auch hier ein Maß für den Sauerstoffverbrauch bei der Oxidation der leicht oxidierbaren, organischen Substanz im Wasser entsprechend folgender, bekannter Umrechnungsform:

$KMnO_4$ -Verbrauch	Umrechnungsfaktor	Sauerstoffverbrauch
(mg/l)	(-)	(mg/l)
2,83	x 0,253	$\Longrightarrow$ 0,72 (gemessen: 2,0)

Einen Überblick über die gesamte im Grundwasser gelöste, organische Substanz ergeben die Meßwerte von organisch C (vgl. Abb. 22). Die geringe Abnahme mit der Tiefe um 0,16mg/l deutet an, daß der Nitratabbau insgesamt auf Kosten der an den Bodenkörnern

festgelegten, organischen Substanz geht. Denitrifikation kann deshalb nur solange stattfinden, wie der natürliche Vorrat an organischem Material reicht. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang die Bedeutung von Phosphat für die Produktion organischer Verbindungen, da die Mikrofauna Phosphor unbedingt als Spurenelement zum Aufbau von Körpersubstanz benötigt. Beweis dafür ist die leichte Abnahme von Phosphat mit der Tiefe um 0,08mg/l (vgl. Abb. 23). Der gesamte Kohlenstoffumsatz im Grundwasserleiter geht aus der Kohlenstoffbilanz (Tabelle 5) hervor.

KOHLENSTOFFBILANZ im Grundwasserleiter des Wasserwerkes Mussum				
KOHLENSTOFF vorkommend in :	Änderung insgesamt zwischen 1 und 8 m u. GW.-Spiegel			
	Zunahme		Abnahme	
	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l
C organisch	—	—	0,16	0,013
CO ₂ - frei	—	—	2,03	0,169
CO ₂ - gebunden (aus HCO ₃ ⁻)	11,32	0,943	—	—
Änderung, insgesamt	9,13	0,761	—	—
CaCO ₃ (aus Ca ²⁺ - Abnahme)	1,22	0,102	—	—
aus KMnO ₄ -Verbrauch	—	—	1,73	0,144
Änderung (aus NO ₃ ⁻ -Reduktion über Kohlenstoffbilanz)	8,62	0,719	—	—
zum Vergleich :				
Änderung (aus NO ₃ ⁻ -Reduktion über Sauerstoffbilanz)	10,20	0,850	—	—

Tab. 5:
Umfassende Kohlenstoffbilanz im Mussumer Grundwasserleiter

Einer allgemeinen, leichten Abnahme von organisch C und Kohlenstoff im CO_2 -frei bei wachsender Tiefe steht eine Zunahme von C im HCO_3^- gegenüber, woraus eine Zunahme des in Lösung befindlichen Kohlenstoffs um 9,13mg/l resultiert.

Berücksichtigt werden muß dabei, daß bei der unter Gleichung (5) in Abbildung 35 beschriebenen Karbonatfällung die Abnahme bei Ca^{++} gleichzeitig ein Maß für den im CaCO_3 gebundenen Kohlenstoff ist, der insgesamt als Zunahme bei Kohlenstoff um 1,22mg/l verbucht werden muß. Dagegen bedeutet der als KMnO_4 -Verbrauch nachweisbare Kohlenstoff, der etwa der Menge an organisch C entspricht, die 1m unter der Grundwasseroberfläche aus dem Sickerwassereintrag stammt, einen Verbrauch, weil Kohlenstoff mit der Tiefe abnimmt, sodaß als Bilanz insgesamt eine Zunahme von C um 8,62mg/l resultiert.

Ein Vergleich dieses Ergebnisses mit dem Wert, der über die Sauerstoffbilanz (entspricht dem Teil an Sauerstoff, der aus der Verbindung NO_3^- für die Oxidation von Kohlenstoff verwandt wird) zu ermitteln ist, zeigt eine gute Übereinstimmung:

Bei einer NO_3^- -Abnahme mit der Tiefe um 1,02mmol/l wird dieselbe Menge an $\text{O}_2 = 32,6\text{mg/l}$ freigesetzt, die nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Gleichung (1) (vgl. Abb. 35) zur Oxidation von 0,85mmol/l = 10,20mg/l Kohlenstoff dient.

5.1.8.5. Energiebilanz

Obwohl Nitrat im Mussumer Grundwasserleiter nicht die thermodynamisch stabile Stickstoff-Spezies darstellt, ist eine NO_3^- -Reduktion ohne bakterielle Tätigkeit in dem hier beobachteten Ausmaß nicht möglich, weil die Reaktion von der Kinetik her gehemmt ist. Sie kann nicht spontan ablaufen, weil zwischen Reaktionsausgangsstoffen und Endprodukten ein "Berg von Aktivierungsenergie" liegt, der die unterschiedlichen Energiezustände voneinander trennt und nicht zuläßt, daß NO_3^- freiwillig in die energetisch niedrigere Stufe von N_2 übergeht. Abbildung 37 gibt einen schematischen Überblick über den Reaktionsverlauf.

Bei mikrobieller Denitrifikation wird die Reaktion erst durch die Gegenwart von Biokatalysatoren (Enzymen) ermöglicht, sodaß die tatsächliche Energieausbeute nach Abzug eines geringen Restes an Anfangsenergie für die Organismen beachtlich ist.

Als Energiemaß der im Wasser gelösten Stoffe dient die GIBBS'sche Freie Bildungsenthalpie, die sich genau berechnen läßt als:

$$\Delta G_f^0 = \sum n_i (\mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i) \dots\dots\dots(17)$$

darin bedeuten:

ΔG_f° = Freie Bildungsenthalpie (cal/l)

n_i = Anzahl der Mole von Komponente i (-)

μ_i° = chemisches Standardpotential der Komponente i (für $T = 298^\circ\text{K}$,
 $a_i = 1\text{mol}$) (cal/mol)

a_i = Aktivität der Komponente i (mol/l)

R = Universelle Gaskonstante ($1,986 \text{ cal} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T = Temperatur der Lösung ($^\circ\text{K}$)

Da der Nitratabbau ein irreversibel verlaufender Prozeß ist, der durch einen Ungleichgewichtszustand hervorgerufen wird, ist die Freie Reaktionsenthalpie ein Maß für den Energiegewinn aus den stattfindenden Stoffumwandlungen. Sie ist zu berechnen als:

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ (\text{Endstoffe}) - \sum \Delta G_f^\circ (\text{Ausgangsstoffe}) \dots\dots\dots (18)$$

$$\Delta G_r^\circ < 0$$

Das negative Vorzeichen von ΔG_r° besagt, daß der Reaktionsprozeß exergonisch, d. h. mit freiwerdender Energie und spontan (wenn reaktionskinetisch möglich) ablaufen kann.

Die Berechnung für den vermuteten Stoffumsatz (vgl. Abb. 35) ergibt für 8m Tiefe - 1m Tiefe eine Zunahme bei ΔG_r° um $-278 \text{ cal/mmole } \text{N}_2$. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Bildungsenthalpie der organischen Substanz in der Berechnung geschätzt ist.

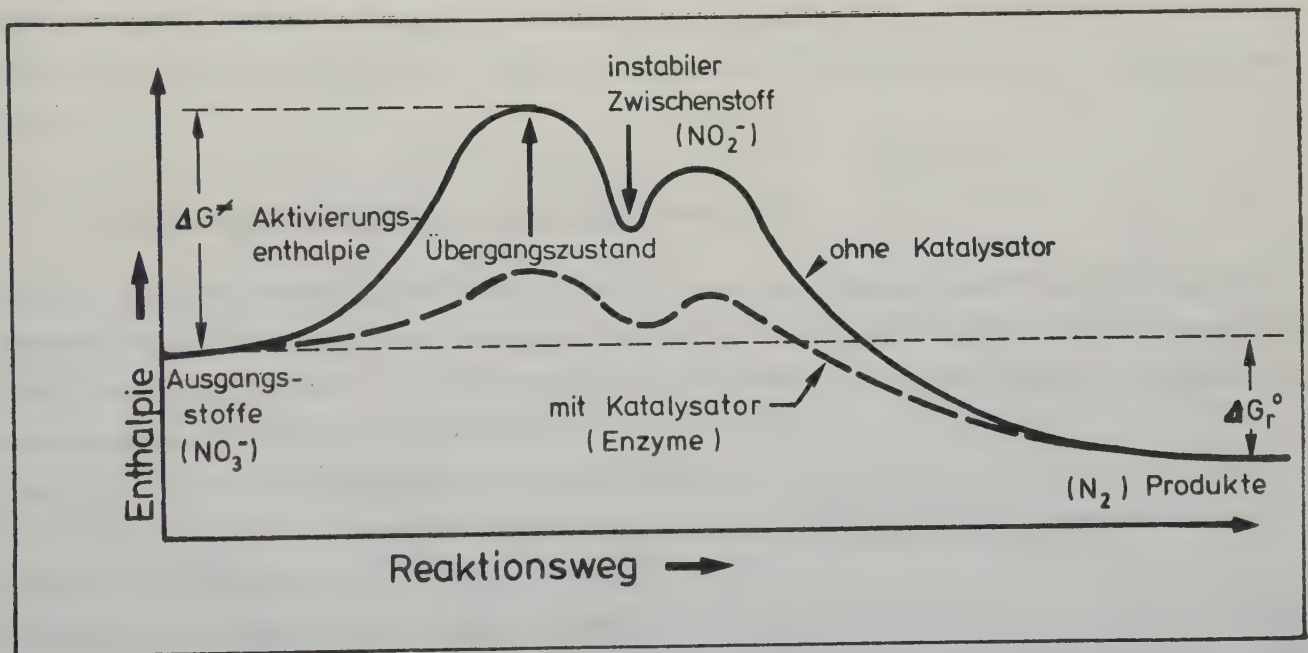


Abb. 37: Bedeutung der Aktivierungsenthalpie für den Reaktionsablauf beim Nitratabbau

Man muß bei dem unter natürlichen Bedingungen stattfindenden Nitratabbau sicherlich davon ausgehen, daß die tatsächliche Denitrifikationsleistung weit hinter der theoretisch möglichen zurückbleibt. Die Ursachen dafür liegen auf der Hand:

Die sich ändernden, allgemeinen Lebensbedingungen der Denitrifikanten setzen dem mikrobiellen Nitratabbau natürliche Grenzen, wobei die räumlich stark wechselnden Nährstoffangebote (vor allem bei: NO_3^- , PO_4 , H^+ und organische Verbindungen) ebenso entscheidend sind wie die ungünstig niedrige Grundwassertemperatur von ca. $+ 10^\circ\text{C}$ (Lebensoptimum wäre ca. $+ 30^\circ\text{C}$) und die unterschiedliche Verweildauer des Grundwassers im Boden.

5.2. NO_3^- -Bilanz im Grundwasser des Wasserwerkes Mussum

Für ein Weiterbestehen des Wasserwerkes spielt die Frage nach der Größe und Dauer der NO_3^- -Abbauleistung im Grundwasserleiter deshalb eine entscheidende Rolle, weil mit steigender Produktivität und Intensivierung der dortigen Landwirtschaft wachsende NO_3^- -Konzentrationen im Grundwasser verbunden sind, und bei weiterhin anhaltender Produktivitätssteigerung ein weiterer Anstieg der NO_3^- -Konzentrationen befürchtet werden muß.

Da Denitrifikation jedoch an einen Verbrauch organischer Substanz gebunden ist, läßt sich abschätzen, daß das natürliche Selbstreinigungsvermögen des Grundwasserleiters grundsätzlich zeitlich begrenzt ist und der augenblickliche Nitratabbau somit keine Garantie für eine anhaltende, hygienisch einwandfreie Qualität des Förderwassers bietet.

5.2.1. Eingetragene Nitratmengen im Einzugsgebiet

Anhand der zahlreichen Schichtmessungen in den durchgehend verfilterten Pegeln und Grundwasserbeobachtern des Einzugsgebietes ist bei landwirtschaftlich unterschiedlich genutzten Flächen mit folgenden Nitratreinträgen ins Grundwasser im Bereich der Grundwasseroberfläche zu rechnen:

Brunnen, deren Einzugsgebiete vorwiegend durch W i e s e n - u n d W e i d e - w i r t s c h a f t genutzt werden, weisen eine mittlere NO_3^- -Konzentration von 30mg/l auf (Maximum: 100, Minimum: 5mg/l).

Brunnen, deren Wasser aus landwirtschaftlich durch n o r m a l e n A c k e r b a u genutzten Flächen stammt, zeigen mittlere Nitratgehalte von 100mg/l (Maximum: 200, Minimum: 50mg/l).

Grundwasser unter Anbauflächen, auf denen I n t e n s i v n u t z u n g betrieben wird, zeigt im Mittel die höchsten NO_3^- -Konzentrationen: 250mg/l (Maximum: 500, Minimum: 100mg/l).

Diese Zahlen machen deutlich, daß von einem Einzugsgebiet, in dem überwiegend Grünlandnutzung vorherrscht, kaum eine Beeinträchtigung der Grundwasserqualität ausgeht. Bei normal betriebenen Ackerbau innerhalb des Einzugsgebietes (Getreide- mit Zwischenfruchtanbau) hat sich in Übereinstimmung mit den Forschungsergebnissen von CZERATZKI (1973) auch für Mussumer Verhältnisse gezeigt:

Die durch Auswaschung aus normal genutzten Flächen ins Grundwasser gelangten NO_3^- -Mengen überschreiten bereits den in der Bundesrepublik festgesetzten Nitratgrenzwert von 90mg/l in zunehmendem Maße!

Die hohe NO_3^- -Belastung im Wasserwerk Mussum ergibt sich vor allem aus dem hohen Anteil normal und intensiv genutzter Ackerflächen, wobei besonders nachteilig ist, daß letztere in unmittelbarer Nähe der Fassungsanlage liegen. Ausgehend von einer mittleren, jährlichen Versickerungshöhe von 300mm läßt sich aus der o. g. Konzentration des Sickerwassers der N-Eintrag wie folgt mengenmäßig erfassen:

Nutzung	Stickstoffzuflüsse (kg N/ha . Jahr)		
	Minimum	Mittel	Maximum
Grünland	3	20	68
Ackerland, normal genutzt	34	68	136
Ackerland, intensiv genutzt	68	170	339

Die auf diese Weise ermittelten Werte stimmen gut mit den Ergebnissen überein, die aus der mittleren NO_3^- -Konzentration nahe der Grundwasseroberfläche resultieren (vgl. Abb. 27):

$$120\text{mg NO}_3^-/\text{l} \times 300\text{mm} \times 10\,000\text{m}^2 \implies 81\text{ kg N / (ha . Jahr)}$$

Wie Anlage 2 zeigt, erhalten die Grünflächen in der Regel mittlere, jährliche Düngerkonzentrationen von 200 bis 300 kg N / ha. Die Auswaschungsrate von 20 kg N / (ha . Jahr) liegt demnach in der Größenordnung 10 bis 15 % .

Die bei landwirtschaftlich normal genutzten Ackerflächen zu beobachtende N-Auswaschungsrate von im Mittel 68kg N / (ha . Jahr) bedeutet bei einer mittleren Düngerzuwendung von ebenfalls 200 bis 300kg N / (ha . Jahr) einen N-Verlust des Bodens von ca. 23 bis 34 %.

Bedenklich hoch ist der mittlere N-Austrag aus landwirtschaftlichen Intensivflächen: 170kg N / (ha . Jahr) bedeuten bei mittlerem N-Auftrag von 400 bis 500kg N pro ha . Jahr eine Auswaschungsrate von 34 bis 43 %.

Wie die Ergebnisse der Sickerwasseranalyse (vgl. Abb. 17) zeigen, können diese Werte noch übertroffen werden, wenn nach erfolgter Ernte auf einen Zwischenfruchtanbau zugunsten der Feldbrache verzichtet wird.

Insgesamt resultiert daraus die Tendenz, daß mit erhöhten Produktivitätsanforderungen an den Boden und damit korrespondierender Düngerzuwendung ein absolut und relativ verstärkter NO_3^- -Austrag verbunden ist!

5.2.2. Geförderte Nitratmengen aus dem Einzugsgebiet

Den im Einzugsgebiet jährlich eingetragenen Nitratmengen stehen die in der Fassungsanlage geförderten gegenüber.

Dabei entspricht die im Sammelbrunnen gemessene, mittlere NO_3^- -Konzentration einem Wert, der durch Mischung des Wassers aller 23 Förderbrunnen entsteht und dem mittleren NO_3^- -Austrag (unter Berücksichtigung des Nitratabbaus) entspricht.

Bei mittleren wöchentlichen Wasserdurchflüssen im Sammelbrunnen von 23 764 m³ (Mittel der Jahre 1974 bis 1977) und einer mittleren NO_3^- -Konzentration von 67,2mg/l (Mittel der Jahre 1974 bis 1977) errechnet sich die mittlere, jährlich geförderte N-Menge als:

Fördermenge	Konzentration	geförderte N-Menge
23 764 m ³	x 67,2mg NO_3^- / l	=> 1 597 kg NO_3^- / Woche
		83 t NO_3^- / Jahr
		<u>ca. 19 t N / Jahr</u>

Diese Zahlenwerte lassen sich umrechnen auf einen mittleren N-Austrag des gesamten Einzugsgebietes, indem man die Grundwasserneubildung wie folgt berücksichtigt:

Jahresniederschlag	ca. 750 mm
Versickerungsrate	40 %

$$\begin{array}{lcl} \text{Grundwasserneubildung} & 750 \text{ mm} \cdot 0,4 = 0,3 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{Jahr}) & \\ \text{berechnete Größe des Ein-} & & \\ \text{zugsgebietes} & \frac{\text{Wasserdurchfluß Sammelbrunnen}}{0,3 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{Jahr})} & \end{array}$$

Bei einem mittleren jährlichen Wasserdurchfluß im Sammelbrunnen von $1\,235\,715 \text{ m}^3$ (Zeitraum 1974 bis 1977) ergibt sich eine mittlere Einzugsgebietsgröße von $4\,119\,050 \text{ m}^2 = 4,12 \text{ km}^2$.

Als N-Austrag mit der Versickerung läßt sich für 1974 bis 1977 folgender Mittelwert angeben:

$$\frac{19 \text{ t N} / \text{Jahr}}{4\,119\,050 \text{ m}^2} \frac{(\text{N-Durchfluß Sammelbrunnen})}{(\text{Größe des Einzugsgebietes})} = \underline{\underline{\text{ca. } 46 \text{ kg N} / (\text{ha} \cdot \text{Jahr})}}$$

KOLENBRANDER (1972) führte ähnliche Untersuchungen in den Niederlanden durch und nach seinen Angaben weist Ackerland dort unter ähnlichen Standortbedingungen eine durchschnittliche N-Auswaschung in Höhe von $54 \text{ kg N} / (\text{ha} \cdot \text{Jahr})$ auf, ein Wert, der mit den für Mussum ermittelten Auswaschungen bei normal genutztem Ackerland gut übereinstimmt.

5.2.3. Im Grundwasserleiter abgebaute Nitratmengen

Die Größenordnung des im Mussumer Grundwasserleiter wirksamen NO_3^- -Abbaus wird am ehesten deutlich, wenn man den aus den Schichtmessungen resultierenden N-Eintrag an der Grundwasseroberfläche in Höhe von $81 \text{ kg N} / (\text{ha} \cdot \text{Jahr})$ mit den Werten vergleicht, die aus dem N-Durchfluß des Sammelbrunnens sich herleiten lassen:

$$\begin{array}{lcl} \text{mittlerer N-Eintrag} & - & \text{mittlerer N-Austrag} = \text{abgebaute } \text{NO}_3^- \text{-Menge} \\ (\text{Schichtmessung}) & & (\text{N-Durchfluß im Sammelbrunnen}) \end{array}$$

$$81 \text{ kg N} / (\text{ha} \cdot \text{Jahr}) - 46 \text{ kg N} / (\text{ha} \cdot \text{Jahr}) = \underline{\underline{35 \text{ kg N} / (\text{ha} \cdot \text{Jahr})}}$$

Daß die mittlere NO_3^- -Abbaurrate für die aufgeführten Beispiele bei nur knapp über 40 % liegt gegenüber einem maximalen Wert von ca. 65 % (vgl. NO_3^- -Abnahme 1 auf 8m unter Grundwasseroberfläche in Abb. 27) hat sicherlich seine Ursache darin, daß die Förderbrunnen des Werkes aus allen Tiefen des Grundwasserleiters gleichzeitig (= "altes" und "junges") Wasser fördern und die Bereiche mit landwirtschaftlicher Intensivnutzung und extrem hohem N-Austrag in unmittelbarer Nähe der Brunnengalerie liegen. Die dort vorhandenen hohen Fließgeschwindigkeiten und die daraus resultierenden, geringe Verweildauer des Wassers im Boden machen eine umfassende Denitrifikation unmöglich.

Die Kenntnis der in Mussum jährlich abgebauten NO_3^- -Mengen läßt nach den Angaben der Kohlenstoffbilanz (vgl. Tab. 5) ungefähre Rückschlüsse auf die dabei verbrauchte organische Substanz zu.

Es gilt folgende Berechnung, die die jährliche N-Abbaumenge von 35 kg N / (ha . Jahr) zugrunde legt:

Bei einer mittleren Größe des Einzugsgebietes von 412 ha ergibt sich die jährlich abgebaute NO_3^- -Menge als:

$$35 \text{ kg N / (ha . Jahr)} \cdot 412 \text{ ha} \implies 14,4 \text{ t N / Jahr} \implies \underline{\underline{\text{ca. } 64 \text{ t NO}_3^- \text{ / Jahr}}}$$

Der dafür benötigte, organische Kohlenstoff beträgt (vgl. Tab. 5):

Sammelbrunnendurchfluß jährlich	Kohlenstoffzu- nahme im Wasser	Menge an organisch C
1 235 715 m ³	x 8,62mg C / l	$\implies \underline{\underline{\text{ca. } 11 \text{ t Kohlenstoff / Jahr}}}$

Weitaus unsicherer ist die Kalkulation der im Einzugsgebiet insgesamt an den Bodenkörnern vorhandenen Mengen an organischem Material. Ältere Analysenergebnisse, die aus der Zeit der Neueinrichtung des Wasserwerkes stammen, deuten an, daß vor Einsetzen des Feldgemüseanbaus und des überhöhten NO_3^- -Austrags der KMnO_4 -Verbrauch im Wasser offensichtlich wesentlich höher (11 bis 18mg/l) lag. Heute beträgt er im Mittel 8 bis 10mg/l (vgl. Abb. 22) und es empfiehlt sich, in Zukunft sowohl den KMnO_4 -Verbrauch des Wassers, als auch die Werte von organisch C im Auge zu behalten. Bei ungünstigen Bedingungen kann unter Umständen der NO_3^- -Abbau unwirksam werden, wenn man z. B. lokal höhere NO_3^- -Austräge und damit höhere Abbauraten zugrunde legt. Nach den hydromechanischen Verhältnissen ist die Strömungsbahn des Wassers immer in der gleichen Weise festgelegt und nur die dort vorhandenen, organischen Substanzen stehen für den NO_3^- -Abbau zur Verfügung. Bereits geringe Veränderungen der Ausgangsparameter (z. B. ungleichmäßige Verteilung der organischen Substanz im Grundwasserleiter, veränderte Porositäten des Gesteins, längere Verweilzeit des Wassers im Boden durch Änderung des hydraulischen Gradienten etc.) können den Nitratabbauzeitraum erheblich schrumpfen lassen und einen Durchbruch hygienisch bedenklich hoher NO_3^- -Konzentrationen in das Wasserwerk begünstigen.

6. Folgerungen für den Trinkwasserschutz und die künftige Bemessung von Schutzzonen

6.1. Allgemeine Feststellungen und Ergebnisse beim Wasserwerk Mussum

Aus den Untersuchungen zur chemischen Veränderung des Grundwassers beim Wasserwerk Mussum lassen sich folgende Feststellungen herleiten:

1. Ursache für die langfristig auftretenden Veränderungen der Grundwasserchemie sind die seit dem Beginn der 60er Jahre zu beobachtenden, steigenden NO_3^- -Konzentrationen als Folge zunehmender Intensität landwirtschaftlich genutzter Flächen.
2. Zwischen Grünland, Ackerland – normal genutzt und Ackerland – intensiv genutzt erfolgt ein in dieser Reihenfolge steigender N-Austrag ins Grundwasser.
3. Landwirtschaftlich normal genutzte Ackerflächen zeigen bei wirtschaftlich optimalem Einsatz von Düngemitteln Nitrat-Auswaschungsraten, die oberhalb des gesetzlich zugelassenen Grenzwertes für Trinkwasser in der BRD liegen.
4. Die Untersuchungen beweisen die besonders ungünstige Lage der landwirtschaftlich intensiv genutzten Flächen in Brunnengalerienähe, weil dort mehrere Umstände zusammentreffen, die hohe NO_3^- -Gehalte im Förderwasser ausmachen (z. B. hoher N-Austrag, durchlässige Böden, geringer Flurabstand, hohe Grundwasserfließgeschwindigkeit mit geringem Nitratabbau etc.).
5. Die zeitliche Entwicklung und die räumliche Verteilung der NO_3^- -Konzentrationen im Grundwasserleiter weisen den mikrobiellen Nitratabbau nach, der den landwirtschaftlich bedingten Nitratreintrag von durchschnittlich 120mg/l an der Grundwasseroberfläche auf 60mg/l an der Grundwassersohlfäche vermindert. Bei einer mittleren Abbauleistung von ca. 40 % dürfte als Reaktionsprodukt hauptsächlich im Wasser gelöstes N_2 -Gas entstehen. Der mittlere NO_3^- -Gehalt im Sammelbrunnen von ca. 70mg NO_3^- / l entsteht dadurch, daß die Förderbrunnen ihr Wasser aus allen Tiefen des Grundwasserleiters beziehen.
6. Im Zusammenhang mit dem Nitratabbau treten Folgereaktionen auf, die mit Veränderungen des chemischen Milieus (pH-, E_h -Wert) im Grundwasser verbunden sind. Von Nachteil ist dabei besonders:
 - Verarmung des Gesteins an organischer Substanz
 - Abnahme des Sauerstoffgehaltes im Wasser
 - Inlösungsgehen von Eisen und Mangan
 - Gefahr der N_2 -Entgasung des Wassers bei überschrittener Löslichkeit.

6.2. Folgerungen und Empfehlungen für den allgemeinen Grundwasserschutz

Wie die hydrogeologisch – hydrochemischen Untersuchungen bei diesem Wasserwerk gezeigt haben, stellt dieses Beispiel hinsichtlich des mittleren NO_3^- -Eintrags ins Grundwasser keinesfalls einen extremen Sonderfall dar. Wegen des Zusammentreffens ungünstiger Umstände, die maximale NO_3^- -Konzentrationen im Grundwasser fördern, liegt darüberhinaus ein Modellfall vor, der sich für allgemeine Untersuchungen zum NO_3^- -Problem gut eignet.

Es erheben sich folgende Forderungen zum Schutz von Grundwasser:

Bei nitratbelasteten Wasserwerken muß unter ähnlichen Standortbedingungen davon ausgegangen werden, daß landwirtschaftlich intensiv bewirtschaftete Ackerflächen im Nahbereich von Grundwasserfassungsanlagen grundsätzlich eine Gefahr für die Qualität des Grundwassers darstellen, weil bei ihrem generell hohen NO_3^- -Austrag die Möglichkeit des NO_3^- -Abbaus bis zu den Förderbrunnen nur gering ist.

Landwirtschaftlich normal genutzte Ackerflächen zeigen in Verbindung mit normalem Düngemiteleinsatz bereits für Trinkwasser unzulässig hohe NO_3^- -Auswaschungsraten; diese sind aber hygienisch solange nicht bedeutsam, wie eine genügende Mischung mit Sickerwasser aus gering genutzten Flächen (z. B. Wald, Grünland) innerhalb des Einzugsgebietes erfolgt und natürlicher NO_3^- -Abbau stattfindet.

Es erscheint außerdem dringend erforderlich, den nach den gültigen Richtlinien des DVGW (Arbeitsblatt W 101) für die Schutzzone II angewandten Begriff der "Überdüngung" genauer zu fassen, da sich herausgestellt hat, daß er derzeit kein anwendbares Kriterium für die Einschränkung landwirtschaftlicher Flächennutzung bei hohem NO_3^- -Gehalt des Grundwassers darstellt.

Schließlich sollte auch von seiten der Düngemittelindustrie auf die Landwirtschaft dahingehend eingewirkt werden, daß mineralische Düngemittel in Zukunft von a l l e n Landwirten umweltbewußter (d. h. für die Pflanze ausreichend bei gleichzeitig verminderter N-Auswaschung des Bodens und nicht im Bereich von Grundwasserfassungsanlagen) eingesetzt werden, da technische Möglichkeiten zur raschen NO_3^- -Entfernung aus dem Trinkwasser sich noch im Entwicklungsstadium befinden und neben einer Beanstandung der hygienischen Qualität nach der Aufbereitung den Wasserverbraucher noch mit zusätzlichen Kosten belasten.

7. Literaturverzeichnis

AMBÜHL, H.:

Der Einfluß chemischer Düngung auf stehende Oberflächengewässer.-
GWf, 107, H. 14, S. 357 - 363, 1966.

— " — :

Forderungen an die Gestaltung von Trinkwasserschutzgebieten zur Verhinderung der Eutrophierung stehender Gewässer.-
Gewässerschutz . Wasser . Abwasser, Institut zur Förderung der Wasser-
güte- und Wassermengenwirtschaft e. V., H. 4, Teil II, S. 351 - 396,
Aachen 1971.

BAAS BECKING, L.G.M., KAPLAN, J.R. & MOORE, D.:

Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation - Reduction
Potentials.-
The Journal of Geology, 68, Nr. 3, S. 243 - 284, 1960.

BÄRTLING, R.:

Begutachtung der geologischen Seite der Vorarbeiten für eine zentrale
Wasserversorgung der Stadt Bocholt in Westfalen.-
Preuß. Geol. Landesanstalt, 8 S., 1 Anlg.,
Unna-Königsborn 1907.

— " — :

Geologisches Gutachten über die Ergebnisse der Versuchsbohrungen für
eine Wasserversorgung der Stadt Bocholt.-
Preuß. Geol. Landesanstalt, 7 S.,
Berlin 1909.

BATELLE - INSTITUT:

Wasserbedarfsentwicklung in der BRD bis zum Jahr 2000.-
Bundesministerium des Innern, Bonn 1972.

BRAUN, F.J., DAHM - ARENS, H. & BOLSENKÖTTER, H.:

Übersichtskarte NRW 1 : 100 000, Erläuterung Blatt C 4302.-
180 S., 14 Abb., 8 Tab., 5 Taf.,
Krefeld 1968.

BRINGMANN, G., KÜHN, R. & WAGNER, B.:

Modellversuche zur biologischen Stickstoff - Abgasung aus Klärwässern.-
Gesundheits - Ingenieur, 80, S. 364 - 367, 1959.

BUNDERMANN, G.:

Geologisch - hydrogeologische Übersichtskartierung im Raum
Bocholt (Westfalen).-
Dipl. Kart., Ruhr-Univ. Bochum, Mnskr., 40 S.,
Bochum 1975

BUNDERMANN, G.:

Hydrogeologische Untersuchungen in der Umgebung ehemaliger Ziegeleigruben (geplante Mülldeponien) südlich Bocholt / Westfalen.-
Dipl. Arb., Ruhr-Univ. Bochum, Mnskr., 53 S.,
Bochum 1975.

BUNDESREGIERUNG:

Verordnung über Trinkwasser und über Brauchwasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasserverordnung) vom 31. 01. 1975.-
Bundesgesetzblatt, 75, Teil I, Nr. 16, S. 453 - 461,
Bonn 1975.

CLODIUS, S.:

Wasserversorgung für das Jahr 2000.-
Technik und Forschung, 134, H. 32, S. 555 - 558, 1969.

CZERATZKI, W.:

Die Stickstoffauswaschung in der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion.-
Landbauforschung Völkenrode, 23, H. 1, S. 1 - 18, 1973.

DECKER, K., JUNGERMANN, K. & THAUER, R.K.:

Wege der Energiegewinnung in Anaerobiern.-
Angewandte Chemie, 82, Nr. 4, S. 153 - 173, 1970.

DELIUS, I.:

Verfahren zur Beseitigung schädlicher Nitratgehalte aus dem Trinkwasser.-
Gesundheits - Ingenieur, 80, S. 181 - 185, 1959.

DELWICHE, C.C.:

The Nitrogen Cycle.-
Scientific American, 223, S. 137 - 146, 1970.

DVGW :

Richtlinien für Trinkwasserschutzgebiete. I. Teil: Schutzgebiete für Grundwasser.-
DVGW - Regelwerk, Arbeitsblatt W 101,
Eschborn 1975.

DEUTSCHER WETTERDIENST:

Klima - Atlas von Nordrhein / Westfalen.-
77 Karten, 10 Diagrammtafeln und Erläuterungen,
Selbstverlag des Deutschen Wetterdienstes,
Offenbach 1960.

DIN 2000 :

Entwurf zentrale Wasserversorgung; Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau und Betrieb der Anlagen vom 1. 1972.-
Deutscher Normenausschuß (DNA), Normblatt - Verzeichnis, Sachteil -
Nummerverzeichnis, 532 S.,
Berlin - Köln - Frankfurt (Beuth) 1973.

FINCK, A.:

Probleme der Intensivdüngung im Hinblick auf die Gewässereutrophierung.-
Landwirtsch. Forschung, So. 27 / I, S. 135 - 139,
Frankfurt 1972.

GEORGE, W.O. & HASTINGS, W.W.:

Nitrate in the Ground Water of Texas.-
Transactions Am. Geophys. Union, 32, S. 450 - 456, 1951.

GERB, L.:

Reduzierte Wässer.-
Gas- und Wasserfach, 94, S. 87 - 92, 157 - 161, 1953.

GOLWER, A., MATTHESS, G. & SCHNEIDER, W.:

Selbstreinigungsvorgänge im aeroben und anaeroben Grundwasserbereich.-
Vom Wasser, 36, S. 64 - 92,
Weinheim / Bergstraße 1970.

HARMESON, R.H., SOLLO, F.W. & LARSON, T.E.:

The Nitrate Situation in Illinois.-
J. Amer. Water Works Assoc., 63, S. 303 - 310, 1971.

HARRASSOWITZ, H.:

Die alkalischen Quellen in ihrer geochemischen Bedeutung.-
Z. Kurortwiss., 2, S. 211 - 216,
Berlin 1933.

HEM, J.D.:

Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural
Water.-
2. Auflg., Geol. Surv. Water Supply Pap., 1473, 363 S.,
Washington 1970.

HOFMANN, Ph.:

Hydrogeologische Übersichtskartierung in der Umgebung des Wasser-
werkes Mussum der Stadtwerke Bocholt (südlicher Teil).-
Dipl. Kart., Ruhr-Univ. Bochum, Mnskr., 21 S.
Bochum 1975.

— " — :

Hydrogeologische Spezialkartierung östlich des Wasserwerkes Mussum
(Bocholt / Westfalen) und sedimentpetrographische Untersuchungen an
einer Bohrung in diesem Gebiet.-
Dipl. Arb., Ruhr-Univ. Bochum, Mnskr., 29 S.
Bochum 1975.

KLOTTER, H.E.:

Möglichkeiten zur Denitrifikation von Grundwässern.-
Jb. Vom Wasser, 36, S. 93 - 140, 10 Abb.,
Weinheim 1969.

KOLENBRANDER, G.J.:

Nitrate Content and Nitrogen Loss in Drainwater.-
Neth. J. Agric. Sci., 17, S. 246 - 255, 1969.

KOSCHINSKI, G.:

Hydrogeologische Übersichtskartierung in der Umgebung des Wasserwerkes
Mussum der Stadtwerke Bocholt (nördlicher Teil).-
Dipl. Kart., Ruhr-Univ. Bochum, Mnskr., 18 S.,
Bochum 1974.

LANCE, J.C.:

Nitrogen Removal by Soil Mechanisms.-
Journ. Water Poll. Feder., 44, S. 1352 - 1361, 1972.

MATTHESS, G.:

Hydrologic Criteria for the Self-Purification of Polluted Groundwater.-
Internat. Geol. Congr., Section 11 (Hydrology), S. 296 - 304,
Montreal 1972.

— " — :

Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2.-
324 S., Berlin (Stuttgart, Gebr. Borntraeger) 1973.

MEEK, B.D., GRASS, L.B., WILLARDSON, L.S. & MCKENZIE, A.J.:

Nitrate Transformation in a Column with a Controlled Water Table.-
Proc. Soil. Sci. Soc. America, 34, S. 235 - 239, 1970.

NAVONE, R., HARMON, J.A. & VOYLES, C.F.:

Nitrogen Content of Ground Water in Southern California.-
J. Amer. Water Works Assoc., 55, Nr. 5, S. 615 - 618, 1963.

NÖRING, F., FARKASDI, G., GOLWER, A., KNOLL, K.H., MATTHESS, G. & SCHNEIDER, W.:

Über die Abbauvorgänge von Grundwasserverunreinigungen im Unterstrom
von Abfalldeponien.-
GWf, 109, S. 137 - 142, 1968.

OBERMANN, P.:

Möglichkeiten der Anwendung des Doppelpackers in Beobachtungsbrunnen
bei der Grundwassererkundung.-
Bohrtechnik - Brunnenbau - Rohrleitungsbau, 27, H. 3, S. 93 - 96, 1976.

OBERMANN, P. & BUNDERMANN, G.:

Bericht zu hydrogeologischen Untersuchungen über die Auswirkungen der
landwirtschaftlichen Nutzung in den Schutzzonen I und II des Wasser-
werkes Mussum / Bocholt auf das Grundwasser.-
Bericht, Ruhr-Univ. Bochum, unv. Mnskr., 23 S., 1976.

ØDUM, H. & CHRISTENSEN, W.:

Danske Grundvandstyper og deres geologiske optraeden.-
Danmarks Geol. Undersøgelse, (III), 26 , 184 S.,
Kopenhagen 1936.

PEKDEGER, A.:

Labor- und Felduntersuchungen zur Genese der Sicker- und Grundwasser-
beschaffenheit.-
Dissertation, Kiel 1977.

PROJEKTA (Gesellschaft für Projektierungen GmbH):

Bauentwurf für das Wasserwerk Mussum der Stadtwerke Bocholt.-
10 Anlg., Düsseldorf 1967.

— " — :

Antrag auf Festsetzung eines Wasserschutzgebietes für das Wasserwerk
Mussum der Stadtwerke Bocholt.-
12 S., 6 Anlg., Düsseldorf 1969.

REGIERUNGSPRÄSIDENT MÜNSTER:

Verordnung über die vorläufige Anordnung eines Wasserschutzgebietes
für das Wasserwerk Mussum der Stadt Bocholt - vorläufige Wasserschutz-
gebietsverordnung.-
1 S., Münster 1970.

RENICK, B.C.:

Base Exchange in Ground Water by Silicates as Illustrated in Montana.-
US. Geol. Surv. Water Supply Pap., 520 - B, S. 53 - 72,
Washington 1924.

RIFFENBURG, H.B.:

Chemical Character of Ground Waters of the Northern Great Plains.-
US. Geol. Surv. Water Supply Pap., 560 - B, S. 31 - 52,
Washington 1925.

SANDER, J. & SCHWEINSBERG, F.:

Wechselbeziehungen zwischen Nitrat, Nitrit und kanzerogenen N - Nitroso-
verbindungen.-
Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt., Orig., 156 , S. 229 - 340, 1972.

SANDER, J.:

Die Bedeutung von Nitrat, Nitrit und Aminen im Wasser für die Bildung
krebserzeugender N - Nitrosoverbindungen.-
Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,
H. 40, S. 67 - 78,
Stuttgart 1973.

SATTELMACHER, P.G.:

Methämoglobinämie durch Nitrate im Wasser.-
Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, H. 20,
Berlin - Dahlem 1962.

SATTELMACHER, P.G.:

Gefahren durch Nitrate im Trinkwasser? -
GWf (Wasser - Abwasser), 104, H. 46, S. 1321 - 1322, 1963.

SCHMID, G. & WEIGELT, H.:

Grundsatzfragen zur Eutrophierung der Seen in Oberbayern.-
Ztschr. f. Kulturtechnik und Flurbereinigung, 12, H. 2, S. 86 - 104,
Berlin 1971.

SCHNEIDER, H.:

Geohydrologische Begutachtung des Wasserwerkes Bocholt i. W. .-
Gutachtliche Stellungnahme, 18 S.,
Bielefeld 1948.

SCHOELLER, H.:

Les échanges de bases dans les eaux souterraines vadoses: trois
exemples en Tunisie.-
Bull. Soc. Géol. France, (5), 4, S. 389 - 420,
Paris 1934.

SCHROEDER, D.:

Bodenkunde in Stichworten.-
144 S., 53 Abb., 22 Tab.,
Kiel (Hirt) 1972.

SCHULZ, H.D.:

Chemische Vorgänge beim Übergang vom Sickerwasser zum Grundwasser.-
Geol. Mitt., 10, S. 151 - 204,
Aachen 1970.

SCHWILLE, F.:

Natriumhydrogenkarbonat- und Natriumchlorid-Wässer im tieferen
Untergrund des Mainzer Beckens.-
Notizbl. hess. L.-Amt Bodenf., 81, S. 314 - 335,
Wiesbaden 1953.

— " — :

Ionenumtausch und der Chemismus von Grund- und Mineralwässern.-
Z. dt. geol. Ges., 106, H. 1, S. 16 - 22,
Hannover 1954.

— " — :

Die chemische Zusammensetzung zwischen Oberflächenwasser und Grund-
wasser im Moseltal zwischen Trier und Koblenz, Beitrag zur Hydrolo-
gischen Dekade der UNESCO.-
Bes. Mitt. z. Deutschen Gewässerkdl. Jahrbuch, Nr. 38, 75 S., 1973.

SCHWILLE, F. & VORREYER, C.:

Durch Mineralöl reduzierte Wässer.-
GWf, 110, H. 44, S. 1225 - 1232,
München 1969.

SELENKA, F. & BRAND-GRIMM, D.:

Nitrat und Nitrit in der Ernährung des Menschen - Kalkulation der mittleren Tagesaufnahme und Abschätzung der Schwankungsbreite.-
Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig., B 162, S. 449 - 466, 1976.

STREBEL, O., RENGGER, M. & GIESEL, W.:

Bestimmung des vertikalen Transports von löslichen Stoffen im wasserungesättigten Boden.-
Wasser und Boden, 25, S. 251 - 259, 1973.

STUMM, W. & MORGAN, J.J.:

Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.-
583 S., New York - London - Sydney - Toronto (Wiley) 1970.

STUNDL, K.:

Abbauvorgänge im Boden und ihr Einfluß auf die Grundwasserqualität.-
Gas, Wasser, Wärme, 22, H. 7, S. 142 - 147, 1968.

SUNKEL, R.:

Gutachten über die bodenkundlichen Verhältnisse in den Schutzzonen I und II des Wasserwerkes Mussum der Stadtwerke Bocholt.-
Anlage zum Schreiben an den Regierungspräsidenten in Münster, 8 S., Essen 1975.

— " — :

Zwischenbericht über die Messung des Nitrataustrags aus intensiv genutzten Ackerböden im Bereich des Wasserwerkes Mussum der Stadtwerke Bocholt.-
Anlage zum Schreiben an den Regierungspräsidenten in Münster vom 8. 4. 1976,
Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz des Landes NW, 17 S., Essen 1976.

WHO - Richtlinien:

Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa.-
Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, H. 14 b, 50 S.,
Stuttgart (Fischer) 1971.

YOUNG, G.K., BUNGAY, H.R., BROWN, L.M. & PARSONS, W.A.:

Chemical Reduction of Nitrate in Water.-
Journ. Water Poll. Feder., 36, S. 395 - 398, 1964.

= = = = =

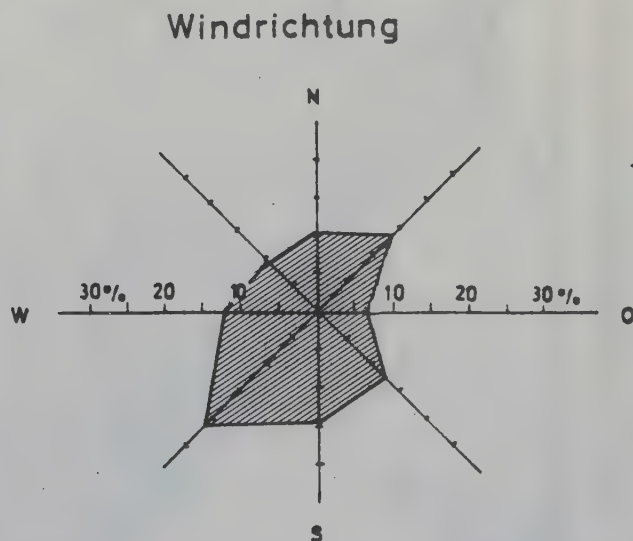
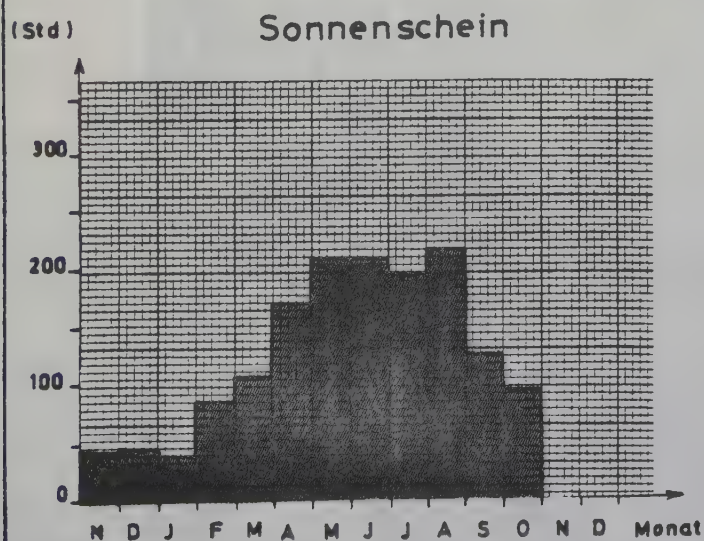
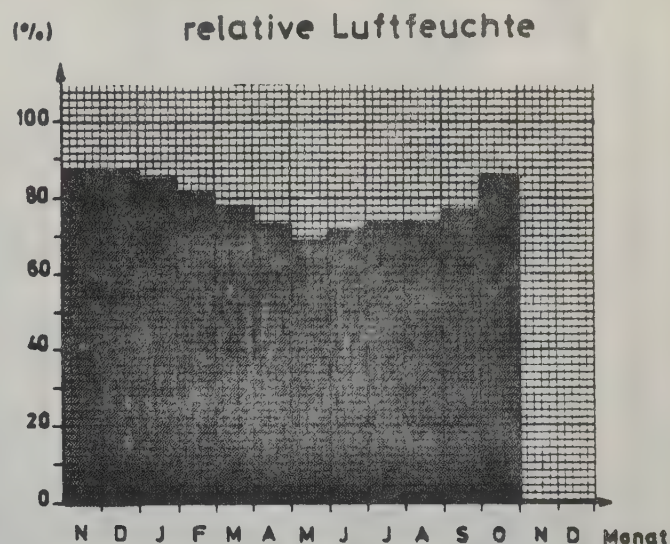
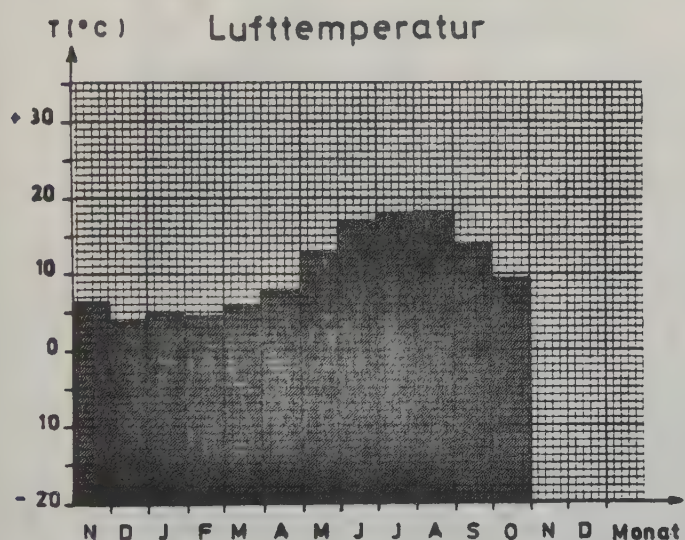
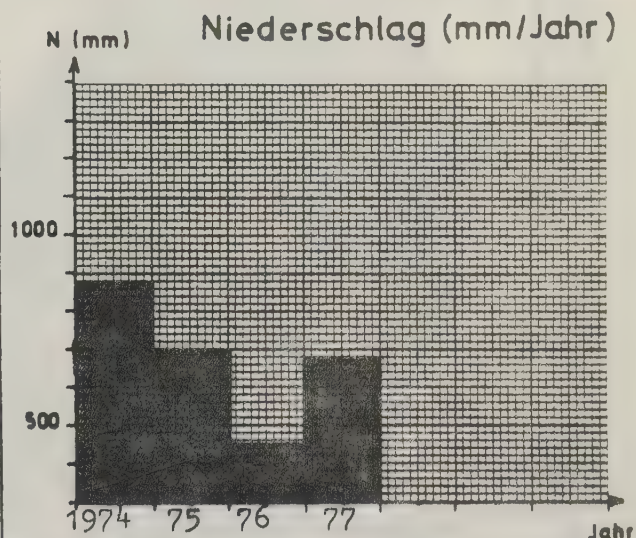
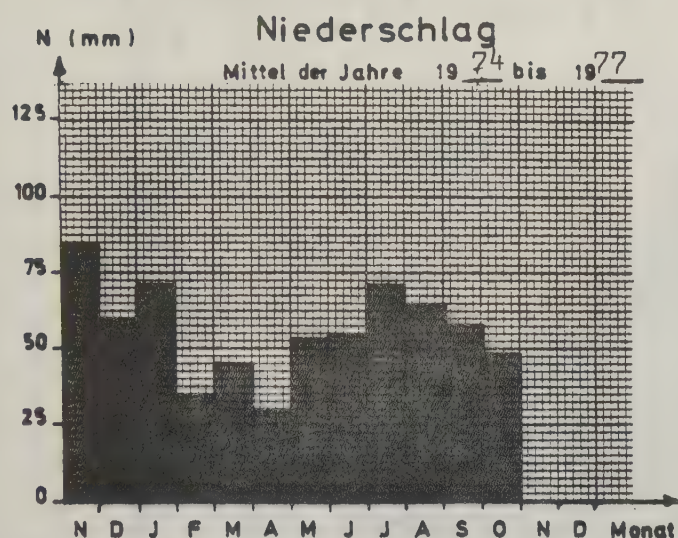
8. A n h a n g

Anlage 1 - 46

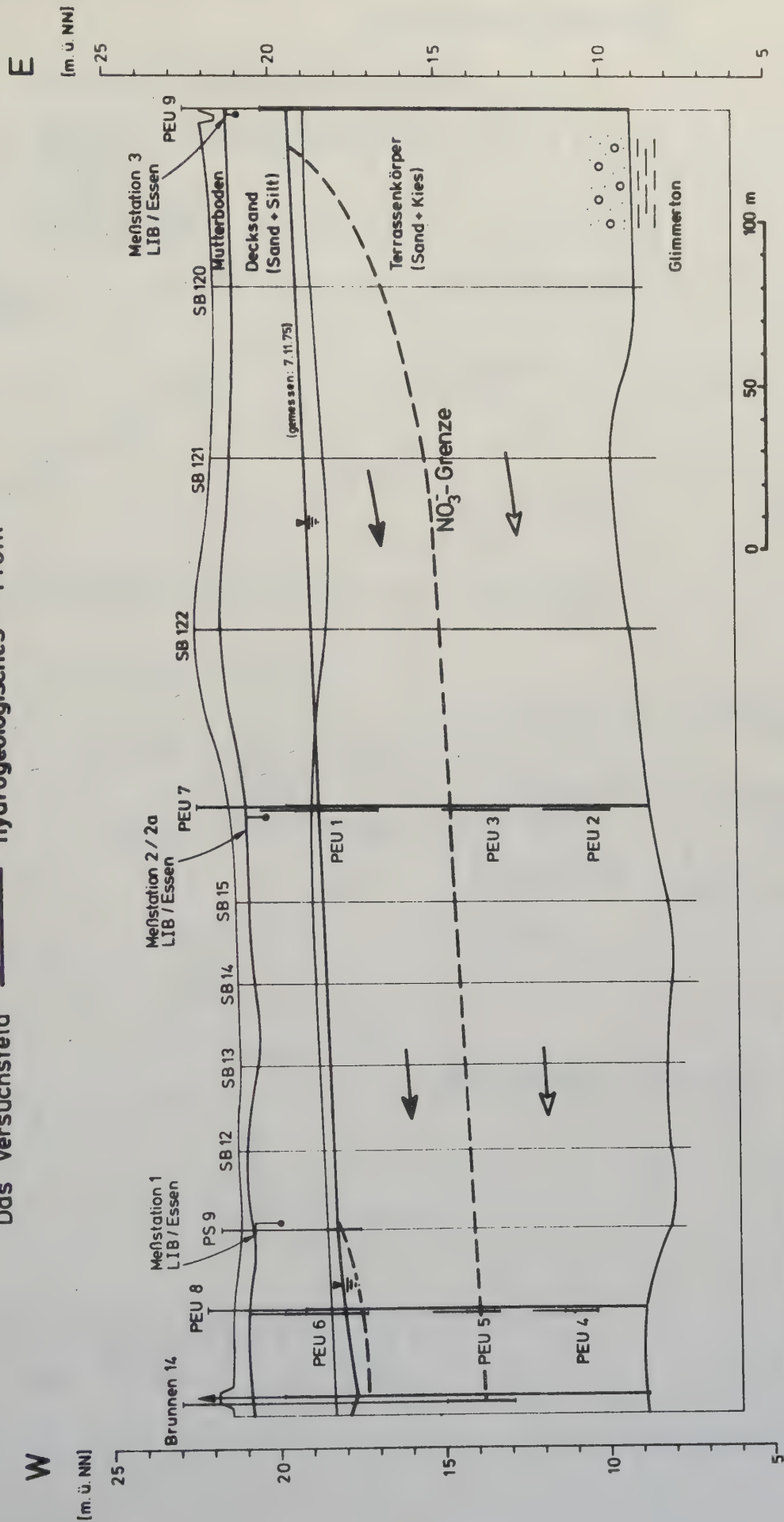
Meßstation : BOCHOLT / LIEDERN Höhenlage + 20 m.ü.NN

Koordinaten: $r = \overset{25}{3700}$ $h = \overset{57}{4410}$

Meßdaten des Deutschen Wetterdienstes von 1974 bis 1977



Das Versuchsfeld — hydrogeologisches Profil



SB 12 = Sondierbohrung 12 (siehe Archiv Museum)
 Brunnen 14 = Förderbrunnen
 PEU 7,8,9 = Filterrohrnahmebrunnen
 PEU 1 - 6 = Beobachtungsbrunnen
 PS 9 = Rammspitze

FÄRBEVERSUCH GRUNDWASSER

Berechnung Durchlässigkeitsbeiwert:

Farbstoffeingabe (2kg Pyranin) in PEU 3: 16.12.74

Maximale Farbstoffkonzentration in PEU 5: 4. 4.75

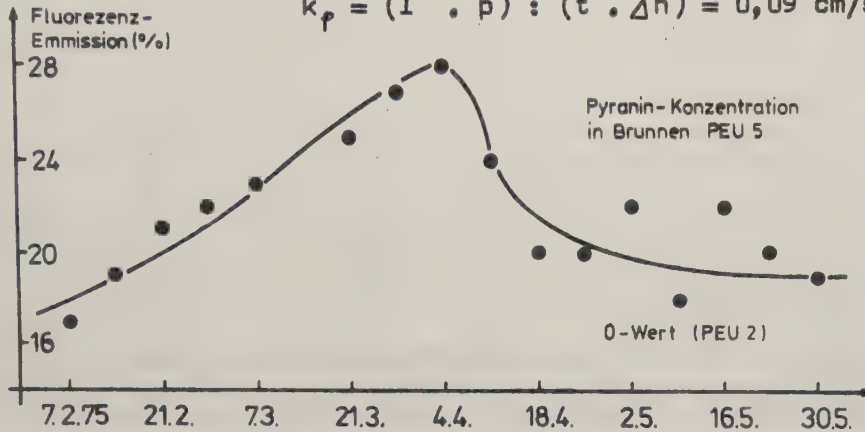
Fließzeit: $t = 108$ Tage

Fließstrecke: $l = 154$ m

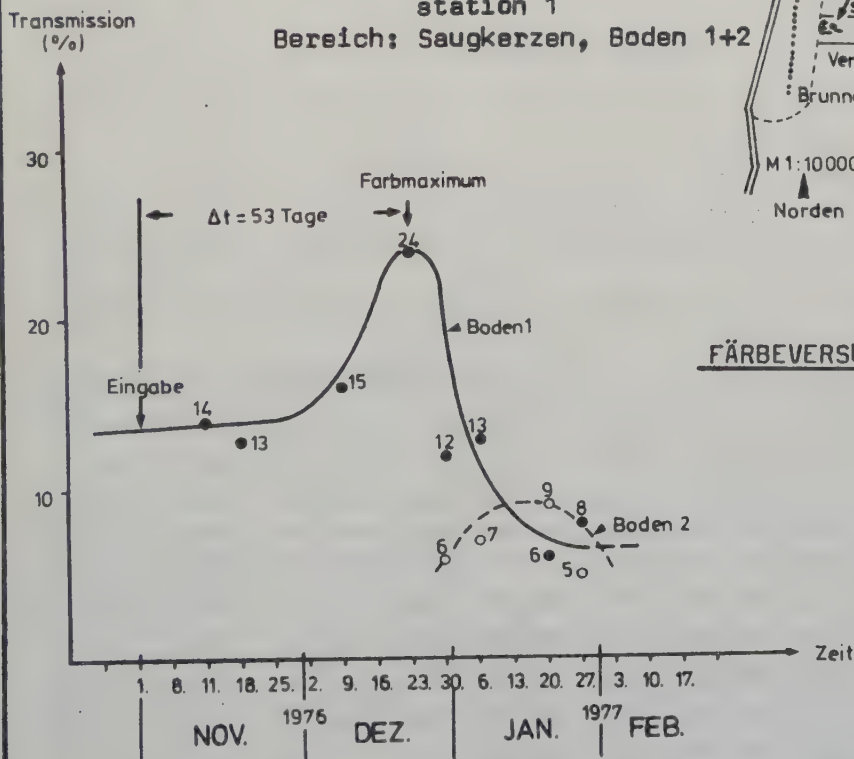
Grundwasserspiegeldifferenz: $\Delta h = 70$ cm

Porenanteil: $p = 0,25$

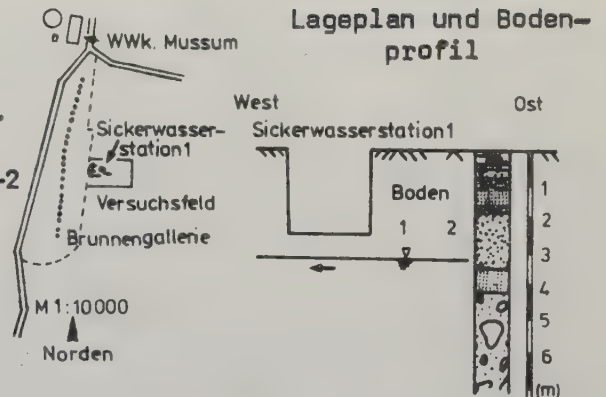
$$k_p = (l^2 \cdot p) : (t \cdot \Delta h) = 0,09 \text{ cm/sec}$$



Eingabe: 5g/5l am 1.11.76
bei Sickerwassermeß-
station 1
Bereich: Saugkerzen, Boden 1+2



FÄRBEVERSUCH SICKERWASSER



Wasseranalyse im PEU 7 der Stadtwerke Bocholt GmbH (Westfalen), ausgeführt von
Hygiene - Institut / Gelsenkirchen.

Ergebnis der Schichtmessung vom 20.3. 1975 :

Ent- nahme- tiefe m u. MP*	µS/cm	mg/l											mval/l	mg/l		
	EL	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe (ges)	Mn (ges)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	m - wert	org. C	PO ₄ ³⁻	KMnO ₄ - Verbr.
2,85	1071	136	0,20	0,16	100	200	0,10	1,76	186	25,4	45,0	15,2	4,7	wurden nicht bestimmt!		
3,34	1189	177	0,31	0,10	108	202	0,02	1,10	212	29,0	45,6	15,1	4,9			
4,32	1347	311	0,04	0,04	99	200	0,22	1,00	252	27,8	35,4	22,8	4,7			
5,31	1298	335	0,05	0,06	85	198	0,22	1,10	240	30,0	30,6	32,2	4,5			
6,29	1121	192	0,04	0,54	81	176	0,22	2,40	196	21,9	30,7	32,6	5,0			
7,28	823	19	0,06	0,01	76	164	0,01	2,10	140	15,3	38,6	26,1	4,6	wurden nicht bestimmt!		
8,26	934	26	0,04	0,02	96	178	0,16	1,50	158	21,4	45,6	12,5	5,0			
9,24	963	34	0,05	0,02	100	208	0,20	1,50	165	23,2	49,6	10,3	5,0			
10,23	979	33	0,04	0,02	102	202	0,00	0,80	169	23,7	50,0	9,6	5,3			
11,21	1022	34	0,04	0,02	110	200	0,06	1,50	168	25,0	59,2	9,3	5,3			
12,20	1052	35	0,05	0,02	114	208	0,08	1,00	177	25,3	60,0	9,6	5,5			
13,18	1032	32	0,06	0,02	113	208	0,24	1,40	172	25,8	63,0	9,4	5,6			

NO₃-reiches Wasser
Acker, intensiv genutzt
↓
NO₃-armes Wasser
Grünland

Ergebnis der Schichtmessung vom 7.11. 1975 :

3,80	1351	322	0,19	0,01	82	211	0,06	0,26	254	26,2	31,8	21,0	4,9	-	-	19,0
4,32	1374	310	0,06	0,01	81	199	0,06	0,20	230	23,8	24,9	26,5	3,8	-	-	13,6
5,31	1298	310	0,04	0,01	78	232	0,04	0,50	222	22,8	51,9	33,2	4,0	-	-	10,4
6,29	961	78	0,08	0,08	67	180	0,02	2,20	158	16,9	35,1	31,0	5,0	-	-	12,3
7,28	952	25	0,08	0,01	78	200	0,01	2,20	155	20,0	50,0	14,0	5,2	-	-	10,7
8,26	1052	37	0,04	0,01	91	224	0,04	1,44	172	26,2	61,5	11,4	6,0	-	-	11,7
9,24	1106	51	0,05	0,01	97	228	0,00	1,04	178	26,2	69,6	11,1	6,1	-	-	11,1
10,23	1110	45	0,04	0,01	100	222	0,01	1,10	178	26,8	69,2	10,0	6,2	-	-	11,7
11,21	1139	43	0,04	0,02	101	225	0,00	1,20	180	28,0	70,2	10,0	6,5	-	-	11,4
12,20	1168	42	0,03	0,01	108	230	0,14	1,48	182	29,0	74,8	10,8	6,5	-	-	12,6
13,18	1171	37	0,05	0,01	108	241	0,00	1,46	184	29,6	72,1	10,2	6,4	-	-	13,3

Ergebnis der Schichtmessung vom 16.2. 1977 :

4,80	1214	270	0,00	0,04	65	180	0,05	0,12	202	21,8	23,8	39,0	4,0	2,90	0,14	7,5
5,31	1156	215	0,02	0,03	64	157	0,00	0,80	184	21,2	28,0	38,0	4,6	3,70	0,17	9,5
6,29	997	59	0,03	0,04	63	165	0,00	1,73	150	18,0	34,5	37,4	5,2	3,70	0,23	10,1
7,28	986	35	0,02	0,04	74	187	0,00	2,14	152	17,4	36,7	37,8	5,5	3,60	0,43	10,2
8,26	1099	49	0,01	0,04	96	196	0,00	1,37	160	22,0	65,6	17,4	5,6	3,30	0,34	10,0
9,24	1108	49	0,01	0,04	100	191	0,01	1,10	161	24,5	61,6	11,0	5,8	3,50	0,60	9,7
10,23	1137	52	0,01	0,05	102	197	0,00	1,00	161	24,2	72,0	11,5	6,0	3,50	0,17	10,5
11,21	1169	53	0,01	0,05	103	208	0,00	1,26	166	24,4	78,0	11,6	6,1	2,60	0,23	12,0
12,20	1210	52	0,01	0,03	108	208	0,00	1,27	172	25,9	79,6	11,5	6,5	3,00	0,18	10,0
13,18	1205	45	0,01	0,04	109	210	0,01	1,26	172	26,4	79,6	11,4	6,4	2,90	0,14	7,9

* Meßpunkt = Oberkante Pegelrohr

Wasseranalyse im PEU 8 der Stadtwerke Bocholt GmbH (Westfalen), ausgeführt vom
Hygiene - Institut / Gelsenkirchen.

Ergebnis der Schichtmessung vom 20. 3. 1975 :

Ent- nahme- tiefe m u.MP*	µS/cm	mg/l											meq/l	mg/l			Acker, intensiv genutzt	NO ₃ -reiches Wasser
	EL	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe (ges)	Mn (ges)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	m - wert	org. C	PO ₄ ³⁻	KMnO ₄ - Verbr.		
3,18	890	84	0,05	0,04	94	162	0,40	0,80	155	14,0	47,2	15,1	3,9	wurden nicht bestimmt!			NO ₃ -armes Wasser	Grund
4,83	1042	143	0,11	0,03	86	170	0,10	1,06	185	23,0	40,0	18,6	4,9					
5,82	1091	186	0,28	0,03	86	180	0,08	1,75	191	22,8	35,8	29,8	4,8					
6,82	1091	177	0,34	0,03	90	180	0,04	1,75	190	20,9	40,6	30,6	4,7					
7,82	1121	192	0,42	0,04	90	180	0,06	2,00	198	20,8	40,0	27,4	4,7					
8,82	1012	81	0,20	0,04	95	182	0,10	1,70	176	20,0	44,8	19,0	5,0	wurden nicht bestimmt!			NO ₃ -armes Wasser	Grund
9,81	1003	50	0,08	0,04	100	200	0,06	0,98	173	20,3	58,8	16,8	5,3					
10,81	1042	45	0,04	0,04	100	212	0,26	0,90	181	21,0	50,8	16,0	5,3					
11,80	1003	39	0,06	0,02	100	192	0,14	1,00	161	22,2	50,8	14,9	5,2					
12,80	950	30	0,04	0,02	96	200	0,30	0,96	156	23,0	48,2	11,6	4,9					

Ergebnis der Schichtmessung vom 7. 11. 1975 :

4,40	1025	136	0,02	0,04	78	176	0,04	0,60	176	19,3	38,6	19,6	4,6	-	-	8,9		
4,83	986	84	0,06	0,01	78	180	0,00	0,72	166	19,7	41,8	17,0	4,8	-	-	11,7		
5,82	1081	149	0,17	0,02	78	180	0,02	1,40	181	20,8	37,3	28,8	4,8	-	-	12,3		
6,82	978	71	0,17	0,02	77	190	0,02	1,16	160	19,5	41,6	22,1	4,7	-	-	11,4		
7,82	1060	124	0,24	0,02	75	196	0,01	1,56	173	20,4	40,0	20,2	4,7	-	-	11,4		
8,82	939	50	0,05	0,02	80	180	0,02	1,06	150	18,6	42,2	17,4	4,6	-	-	8,5		
9,81	946	50	0,03	0,01	80	176	0,04	0,80	151	18,9	44,0	17,2	4,7	-	-	10,1		
10,81	944	47	0,02	0,01	81	172	0,04	0,60	150	18,8	44,2	15,6	4,7	-	-	7,9		
11,80	939	47	0,04	0,01	81	192	0,16	0,86	153	19,4	44,2	15,4	4,7	-	-	8,9		
12,80	935	45	0,03	0,01	81	192	0,06	0,76	153	20,0	44,0	14,8	4,7	-	-	8,5		

Ergebnis der Schichtmessung vom 9. 2. 1977 :

5,25	1035	87	0,07	0,04	92	162	0,03	0,52	168	23,2	45,2	15,5	4,9	-	0,36	4,2		
5,82	1016	66	0,06	0,04	91	163	0,00	0,56	161	22,9	52,5	13,0	5,1	-	0,27	5,2		
6,82	1056	86	0,06	0,04	87	170	0,00	0,74	166	22,9	48,2	19,6	5,0	-	0,32	6,2		
7,82	1070	42	0,01	0,04	90	188	0,01	1,24	174	22,5	40,2	24,6	5,5	-	0,09	4,5		
8,82	1010	43	0,04	0,02	88	160	0,00	0,94	157	22,9	48,2	13,5	5,5	-	0,08	4,5		
9,81	1020	34	0,03	0,04	91	165	0,00	0,66	157	23,1	53,2	10,8	5,6	-	0,10	4,5		
10,81	1010	34	0,02	0,04	90	163	0,02	0,55	151	22,7	54,2	10,8	5,5	-	0,14	4,0		
11,80	1000	31	0,03	0,04	90	158	0,02	0,48	150	22,8	53,8	11,1	5,5	-	0,06	3,8		
12,80	987	32	0,03	0,04	89	162	0,03	0,57	152	22,0	54,2	11,5	5,5	-	0,12	4,2		

* Meßpunkt = Oberkante Pegelrohr

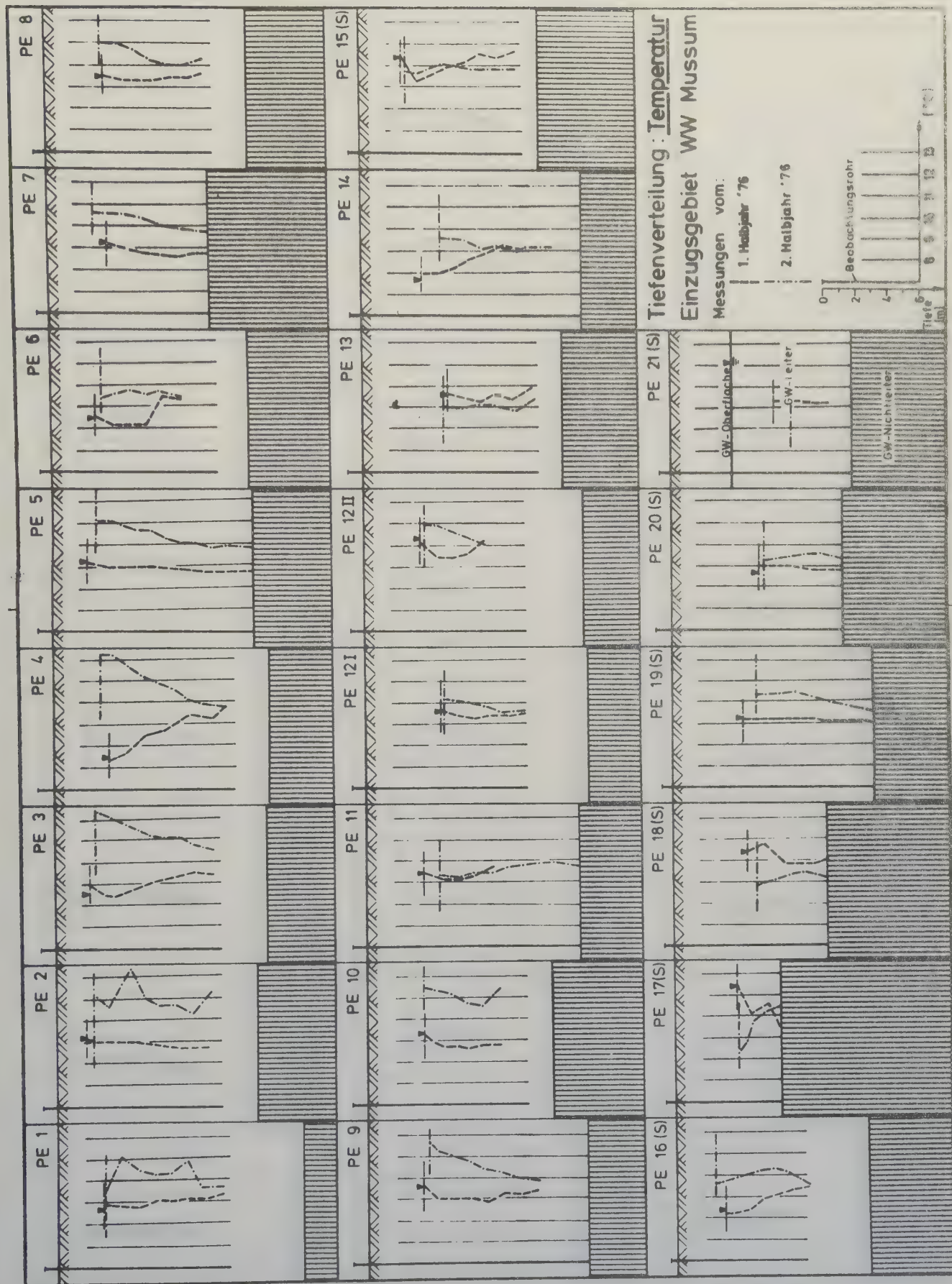
Wasseranalyse im PEU 9 der Stadtwerke Bocholt GmbH (Westfalen), ausgeführt vom

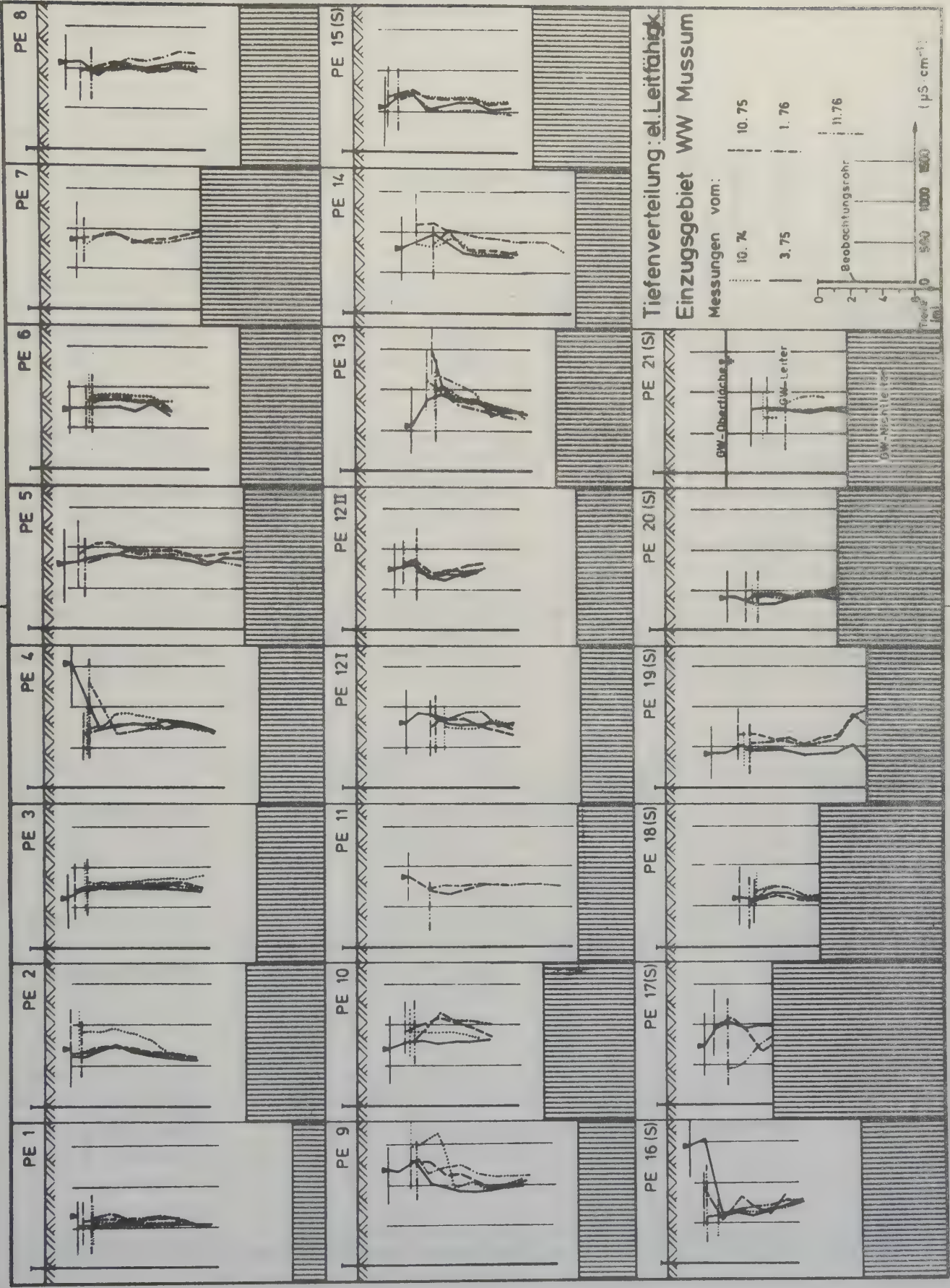
Hygiene - Institut / Gelsenkirchen.

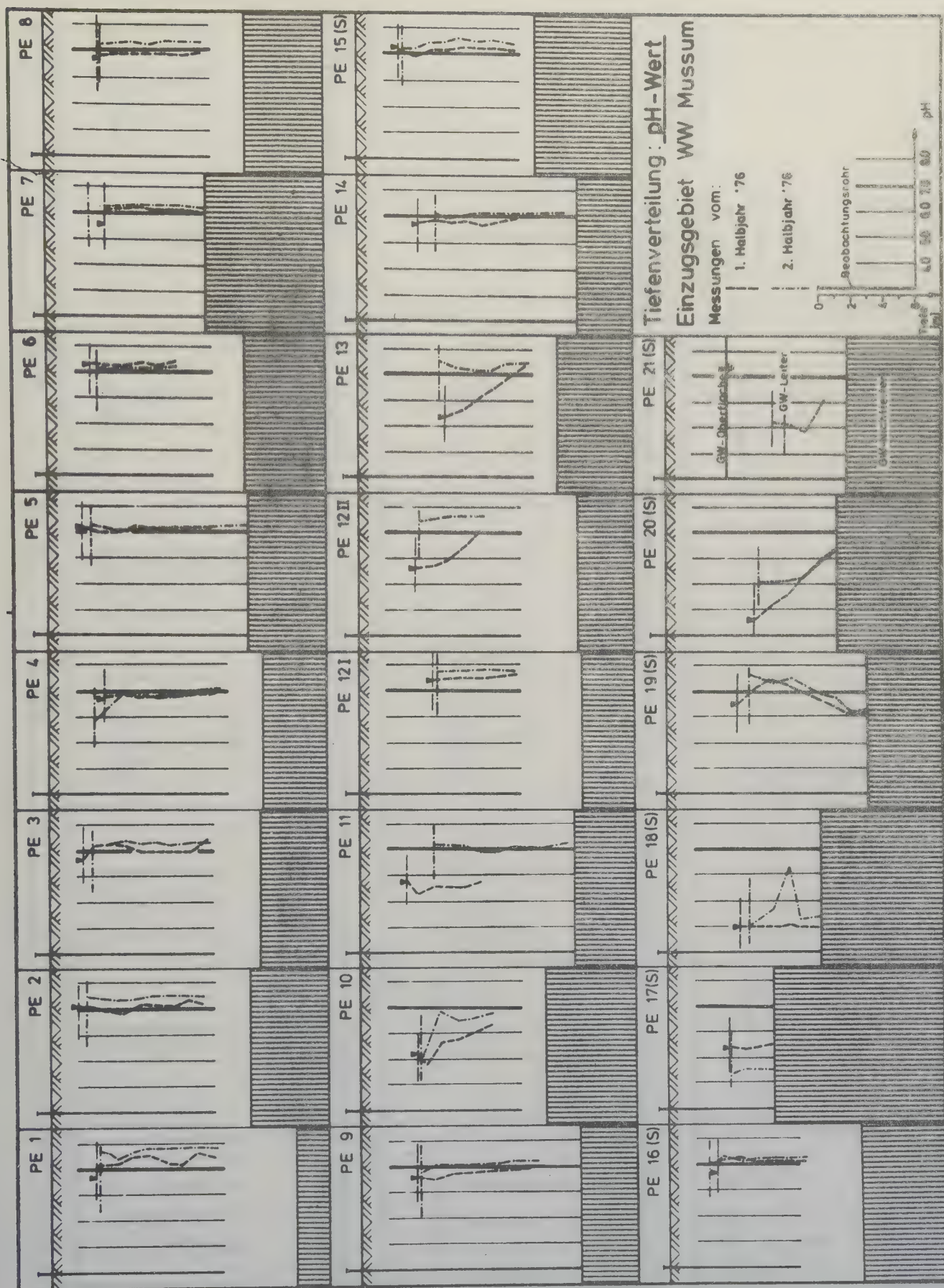
Ergebnis der Schichtmessung vom 7. 2. 1977 :

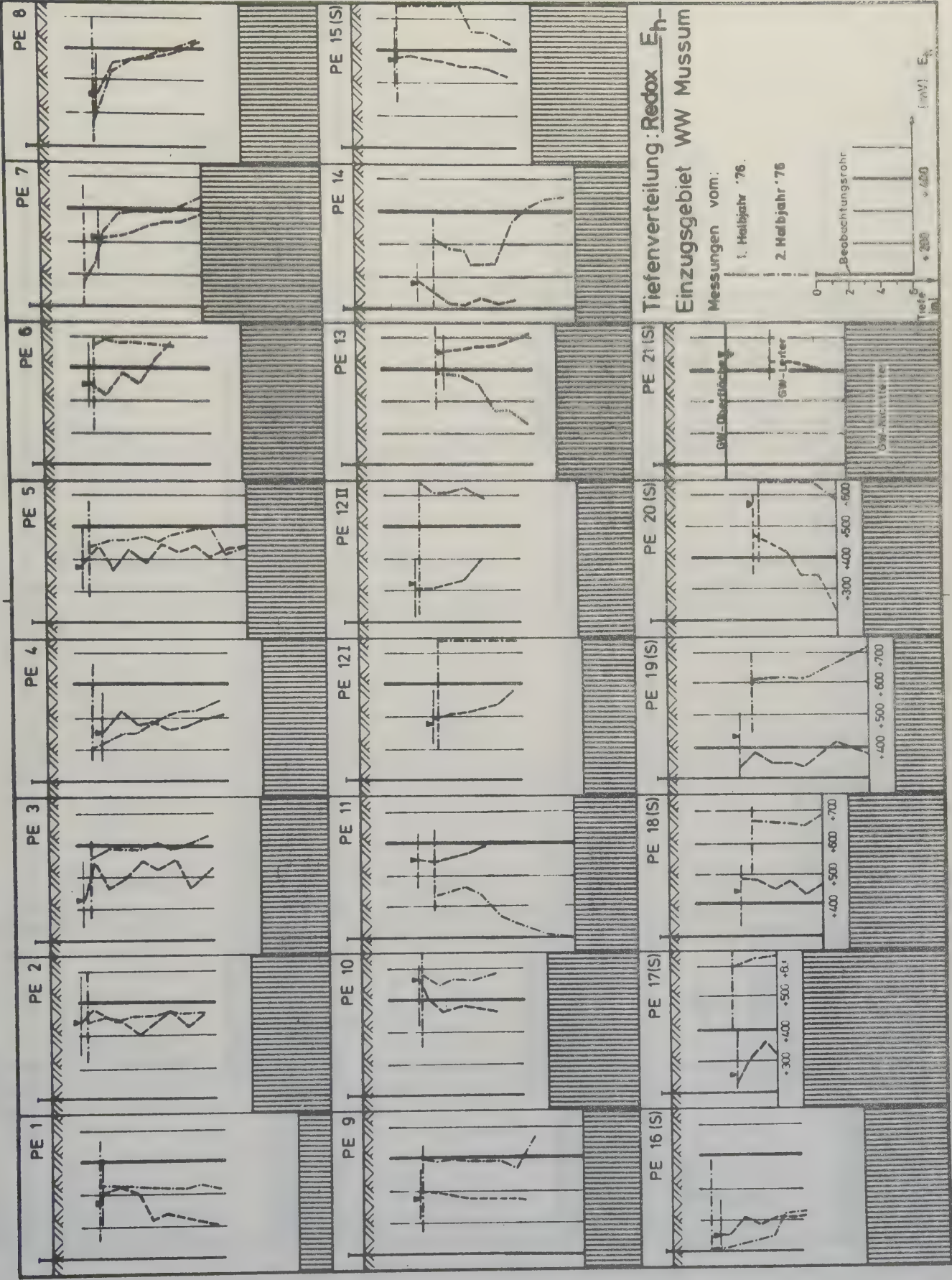
NO ₃ ⁻ - armes Wasser aus Grünlandbereich																	
Ent- nahme- tiefe m u.MP	µS/cm EL	mg/l										mval/l		mg/l			
		NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Fe (ges)	Mn (ges)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	m - Wert	org. C	PO ₄ ³⁻	KMnO ₄ ⁻ Verbrf.	
3,90	1018	94	0,25	0,04	88	160	0,05	0,57	155	22,0	48,4	29,4	4,9	3,90	0,69	11,1	
4,49	881	18	0,07	0,08	80	143	0,12	0,68	144	18,6	38,4	16,0	5,1	2,70	0,33	8,7	
5,49	934	30	0,07	0,04	95	150	0,02	0,74	145	22,8	50,8	11,9	4,8	2,30	0,30	6,9	
6,49	862	21	0,09	0,04	70	164	0,05	0,96	134	19,9	43,2	12,9	4,5	2,10	0,30	6,6	
7,50	900	18	0,07	0,05	91	160	0,01	1,48	137	21,3	49,4	11,0	5,1	2,30	0,20	7,2	
8,50	972	28	0,06	0,06	91	171	0,01	1,36	150	23,1	58,0	11,1	5,3	2,60	0,33	7,0	
9,50	1005	51	0,07	0,04	94	175	0,01	0,50	151	23,5	65,6	10,5	5,6	2,40	0,31	6,6	
10,50	1030	58	0,09	0,04	96	170	0,03	0,32	156	22,5	65,6	10,7	5,7	2,60	0,38	7,3	
11,50	1036	61	0,13	0,03	95	175	0,01	0,52	155	24,4	67,6	11,2	5,7	2,50	1,40	6,9	
12,50	1085	46	0,31	0,03	104	186	0,01	0,72	163	25,2	71,6	12,7	6,2	3,20	0,39	7,6	

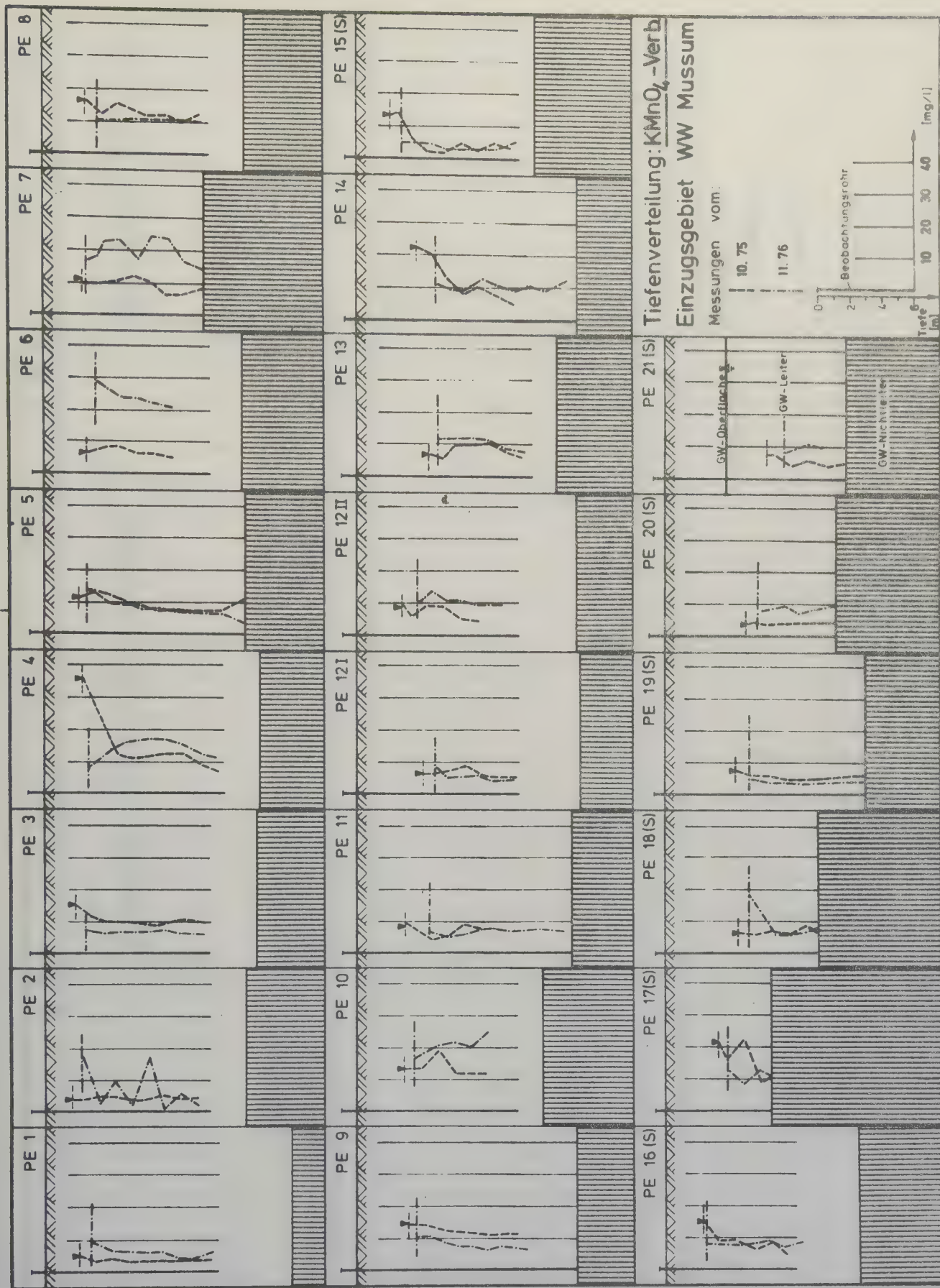
* Meßpunkt = Oberkante Pegelrohr

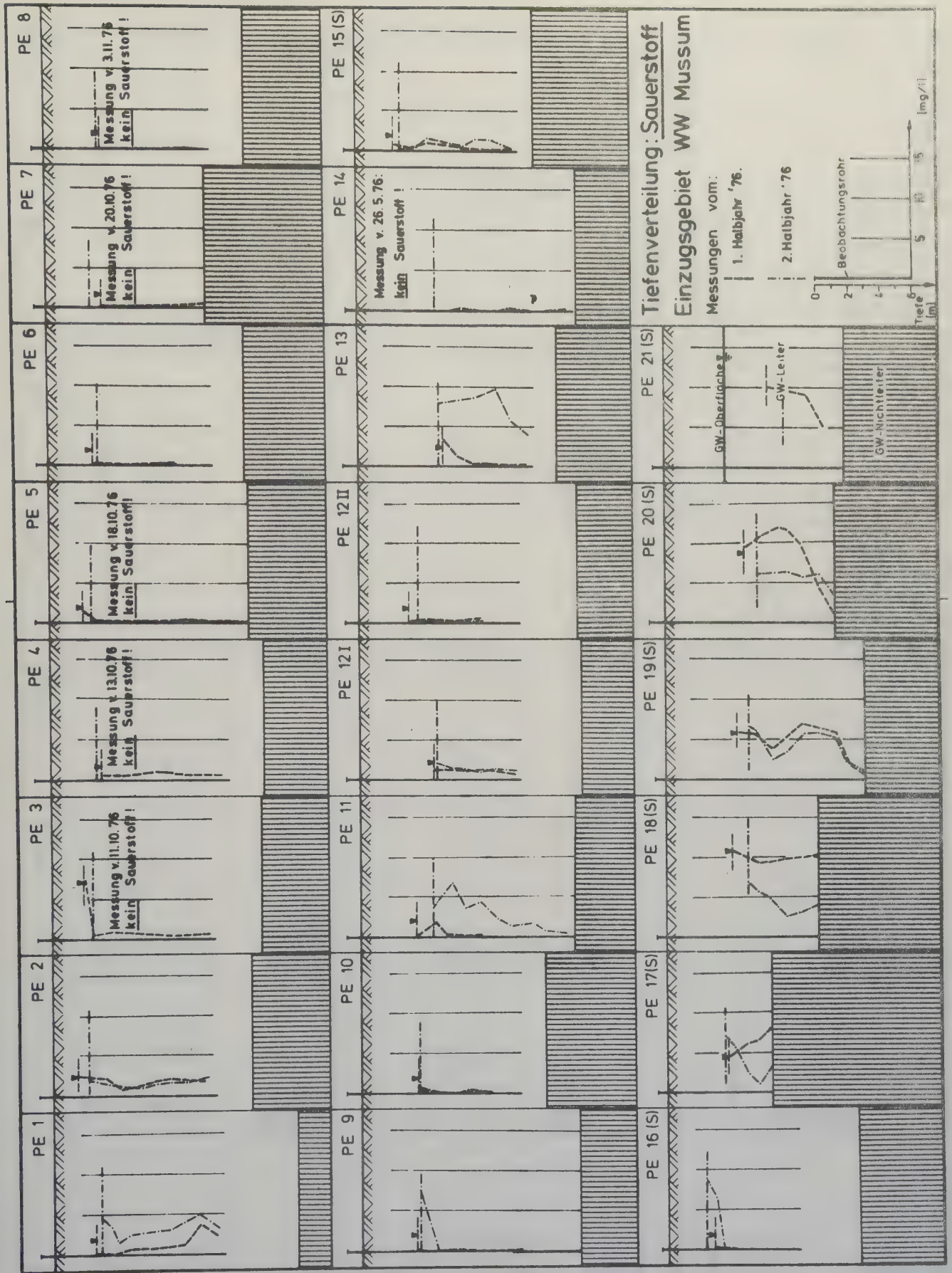


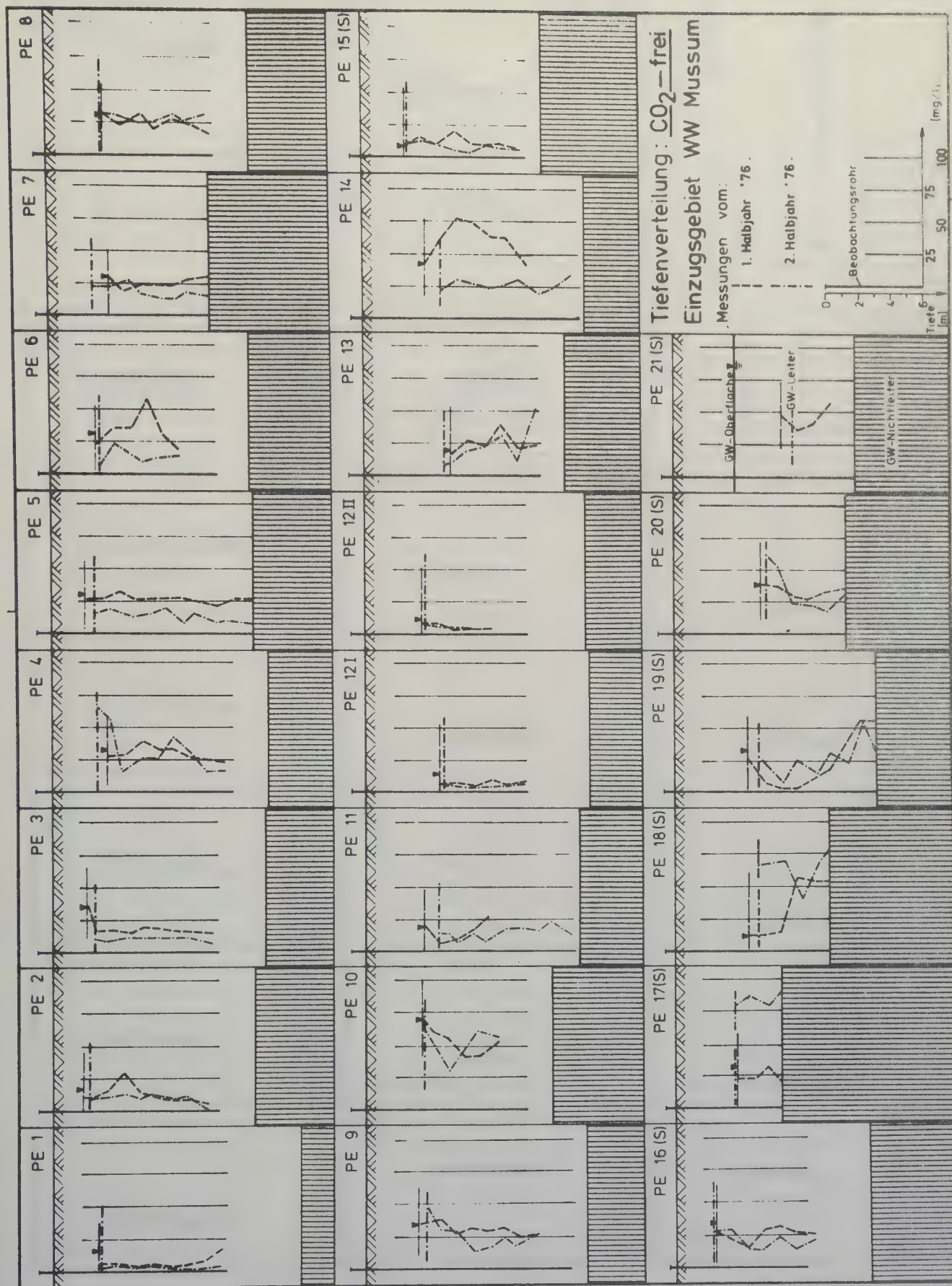


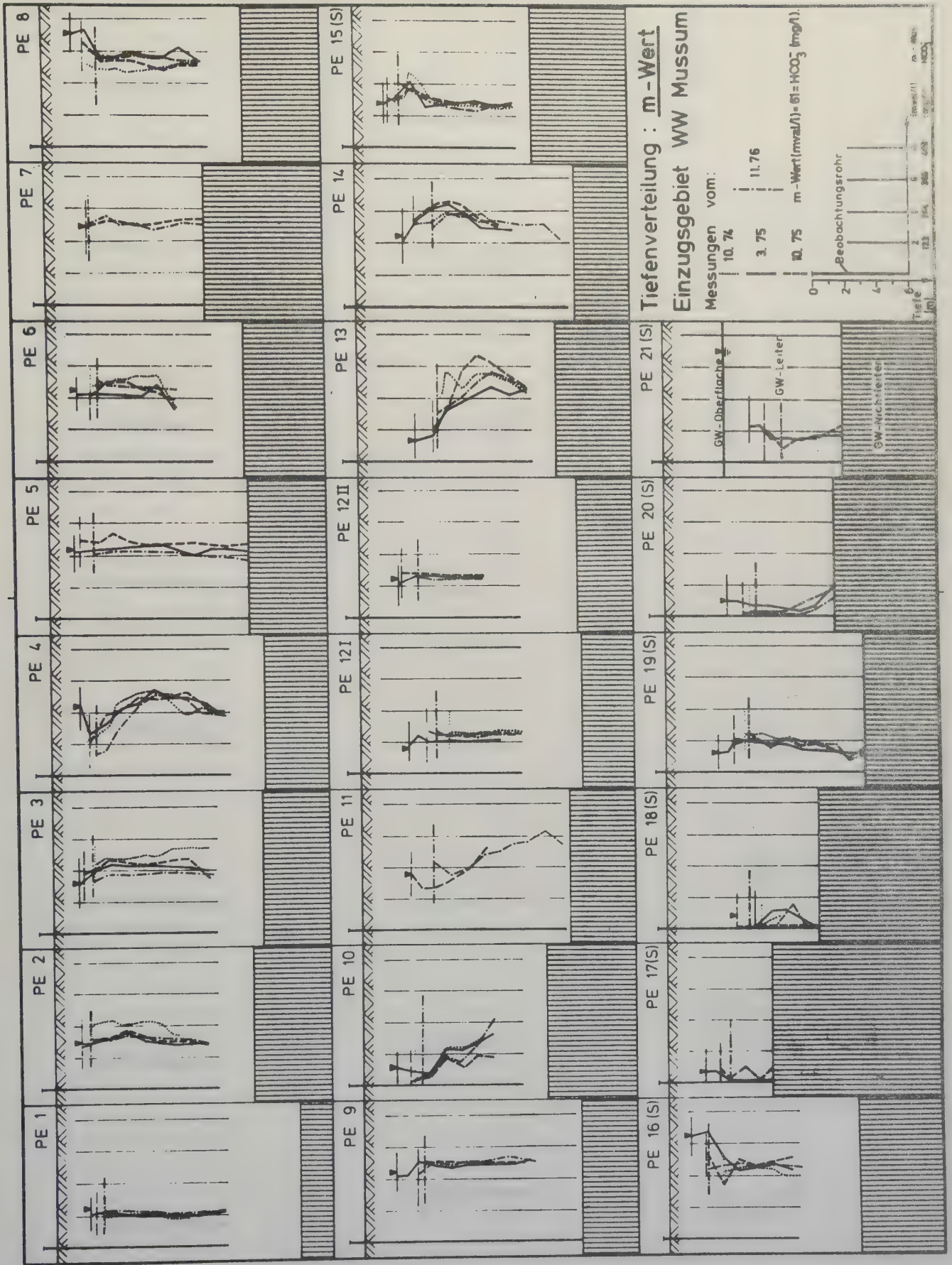


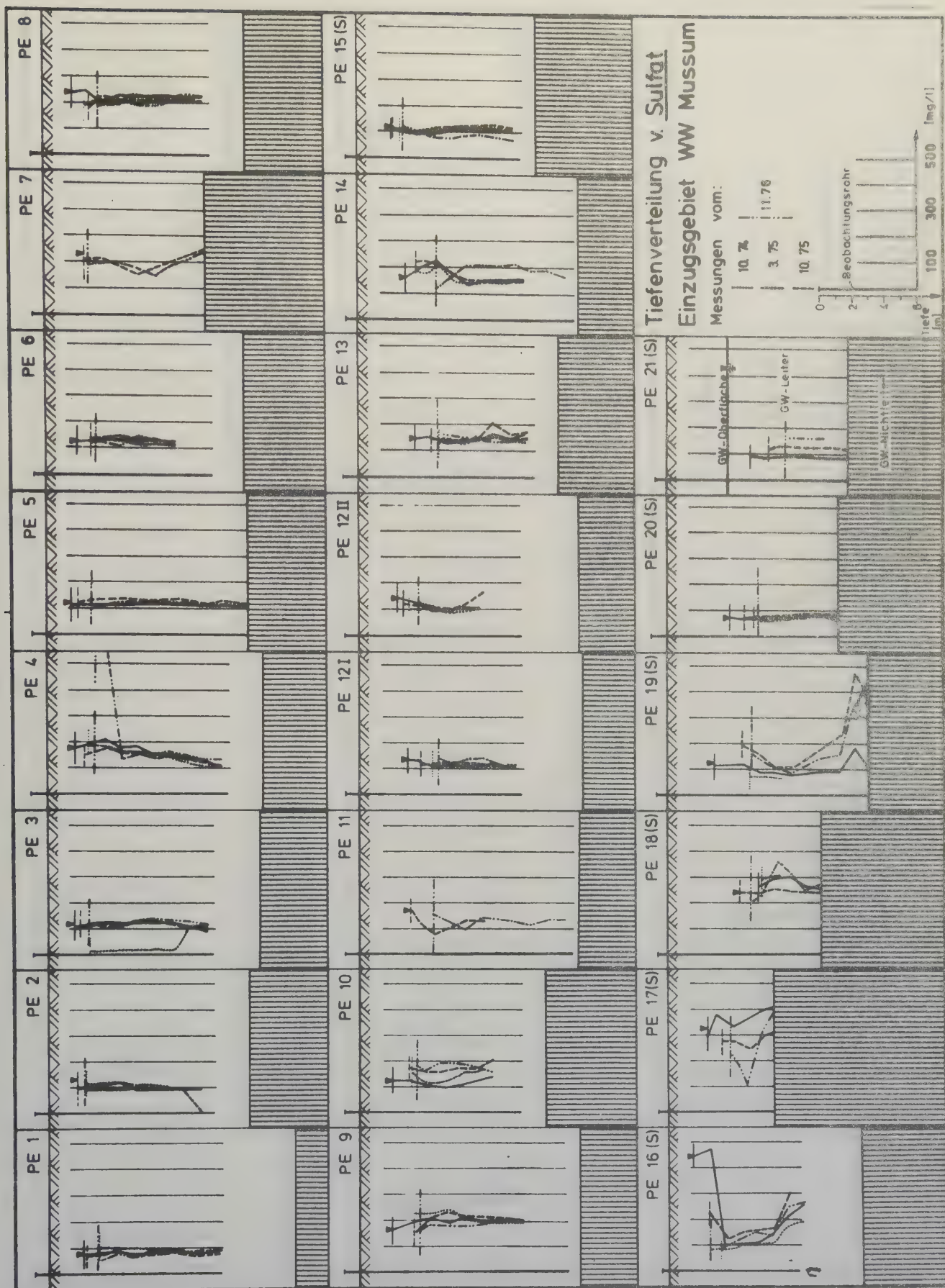


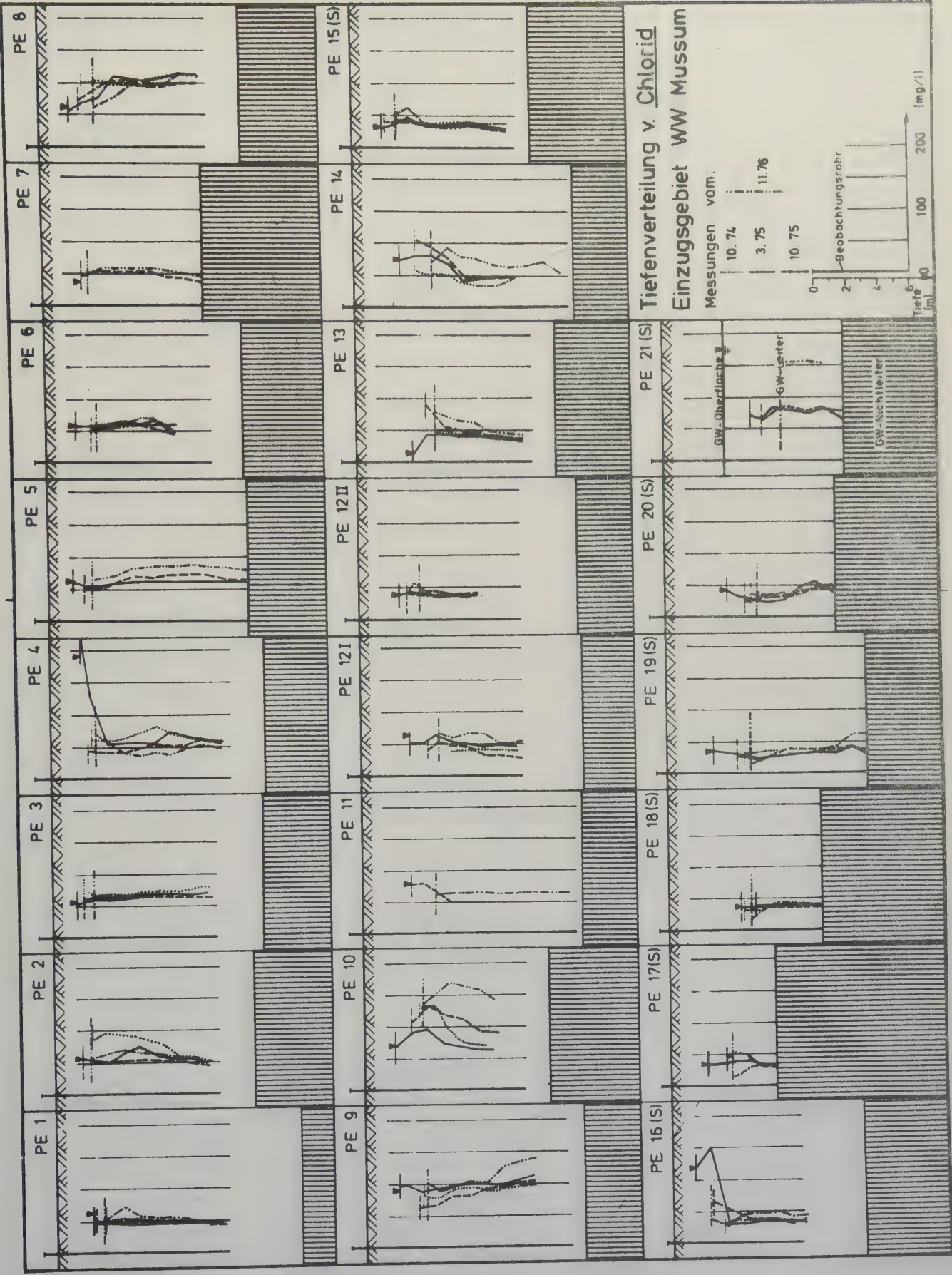


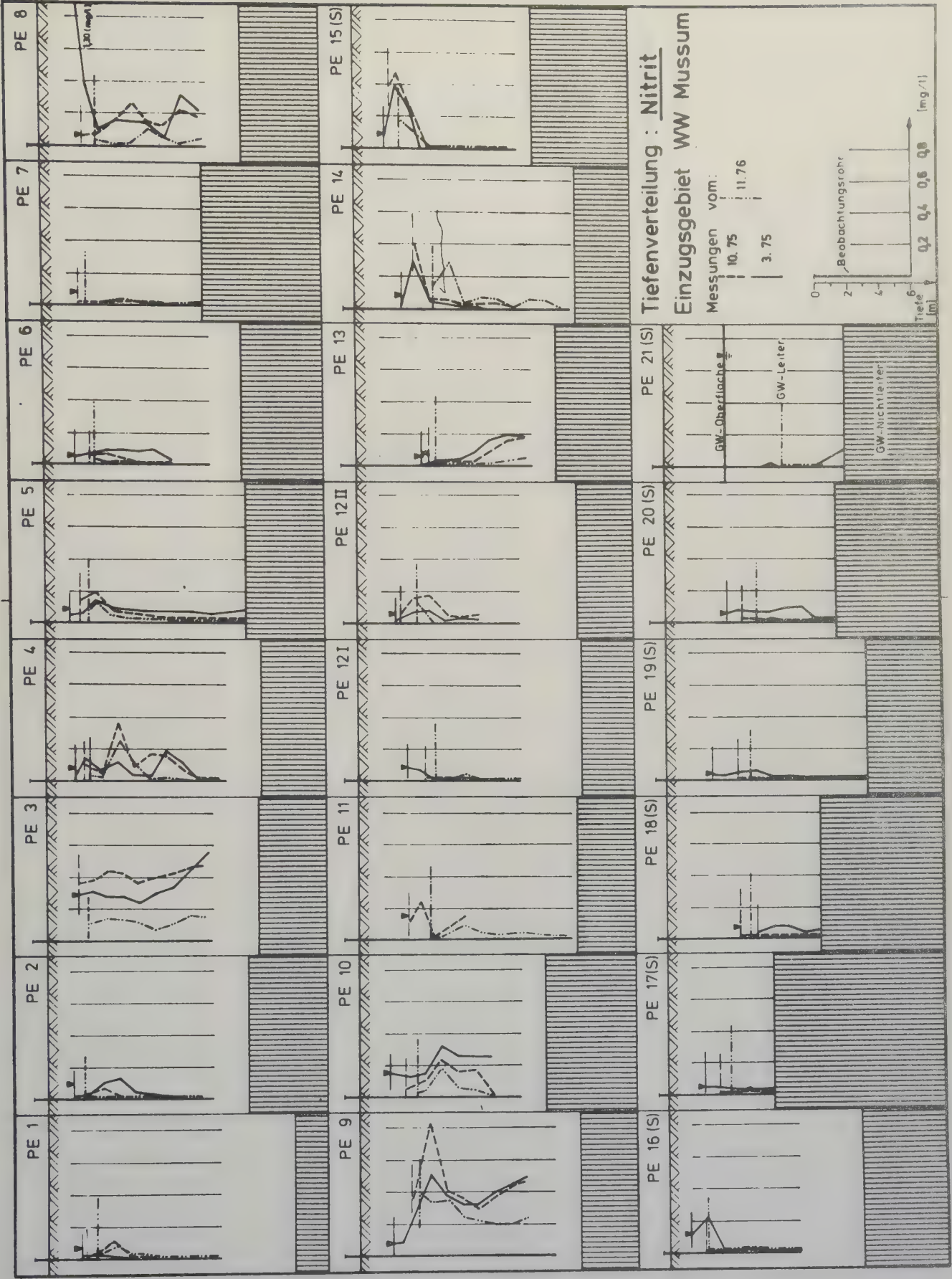


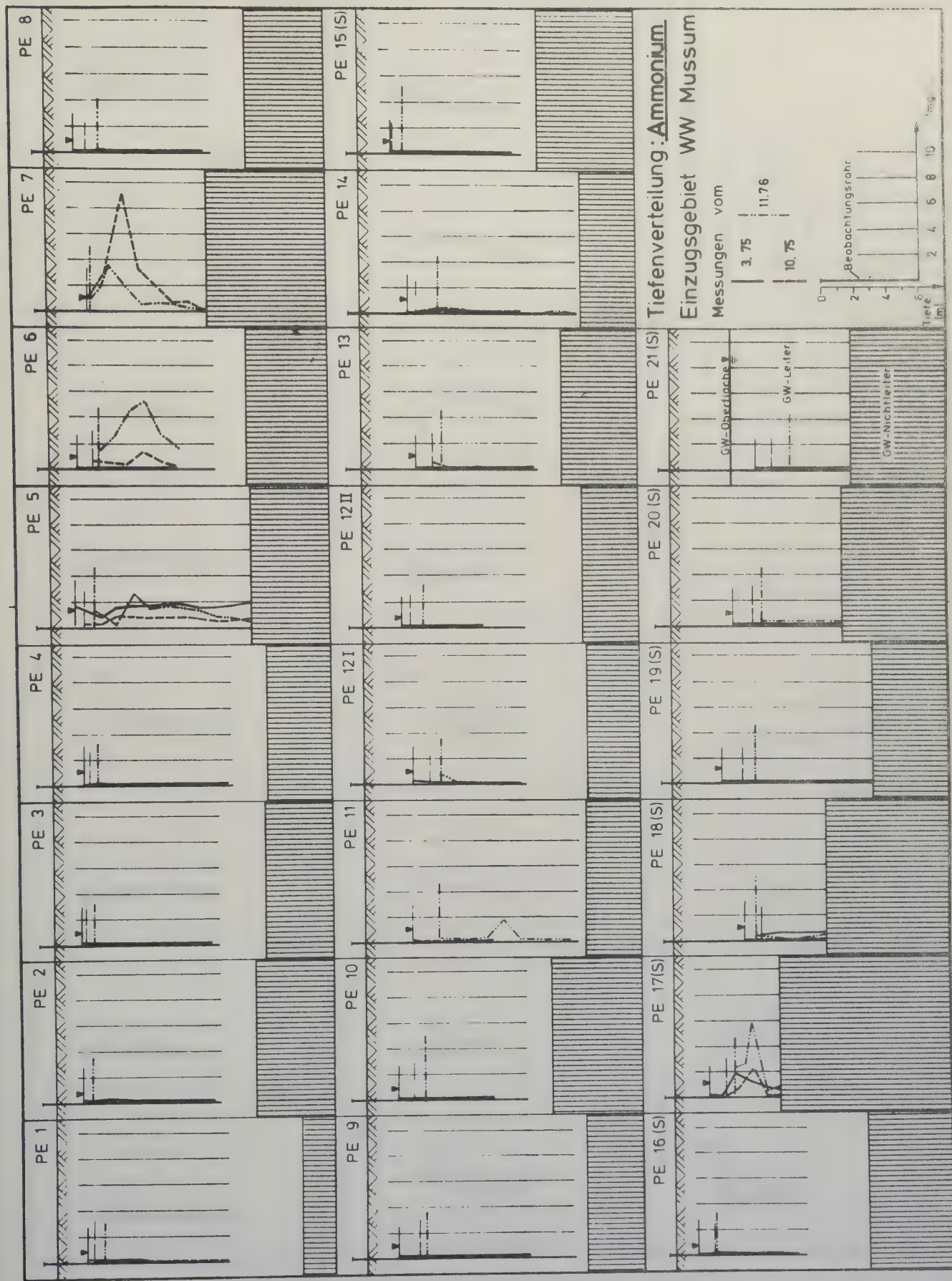


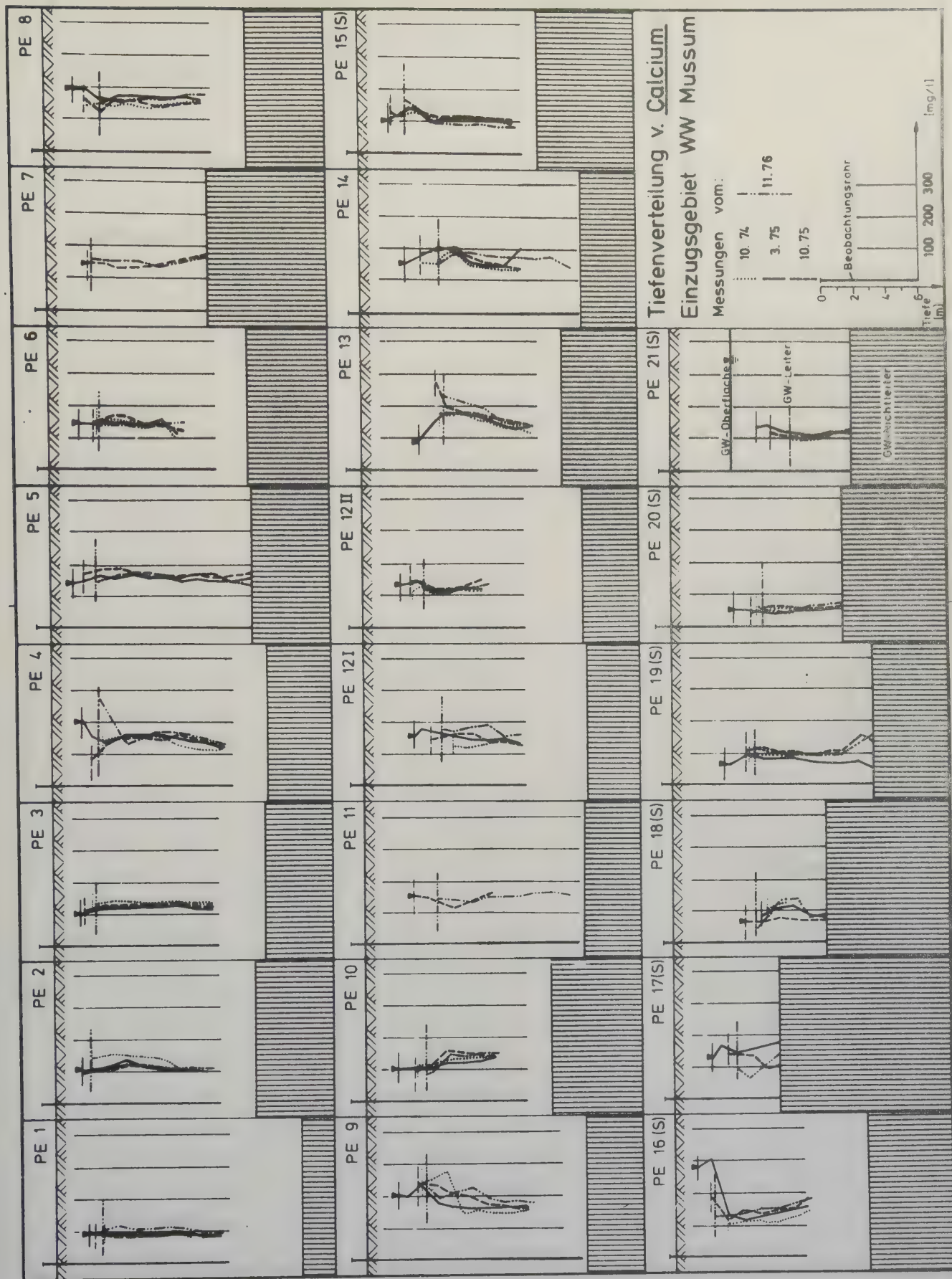


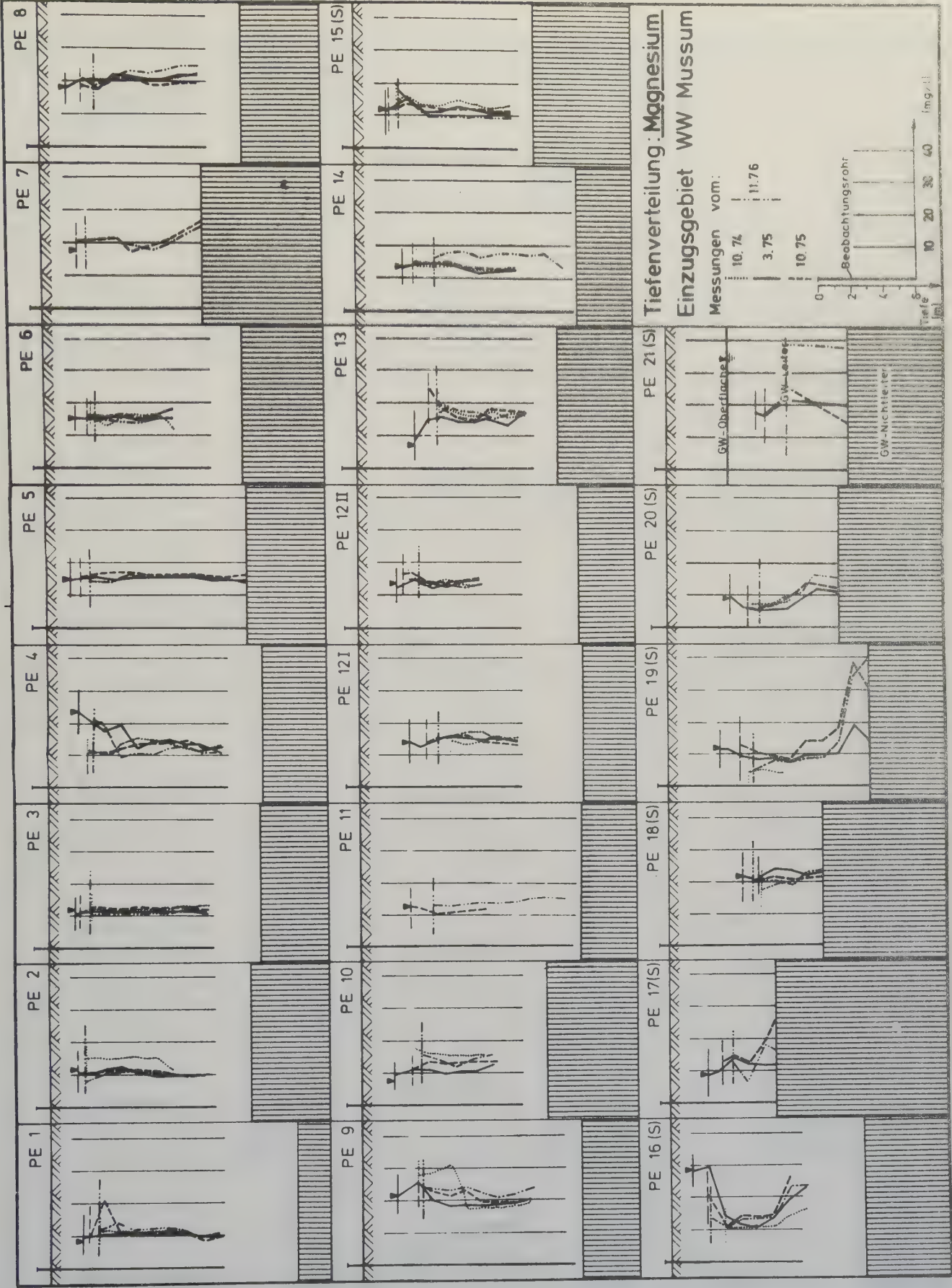


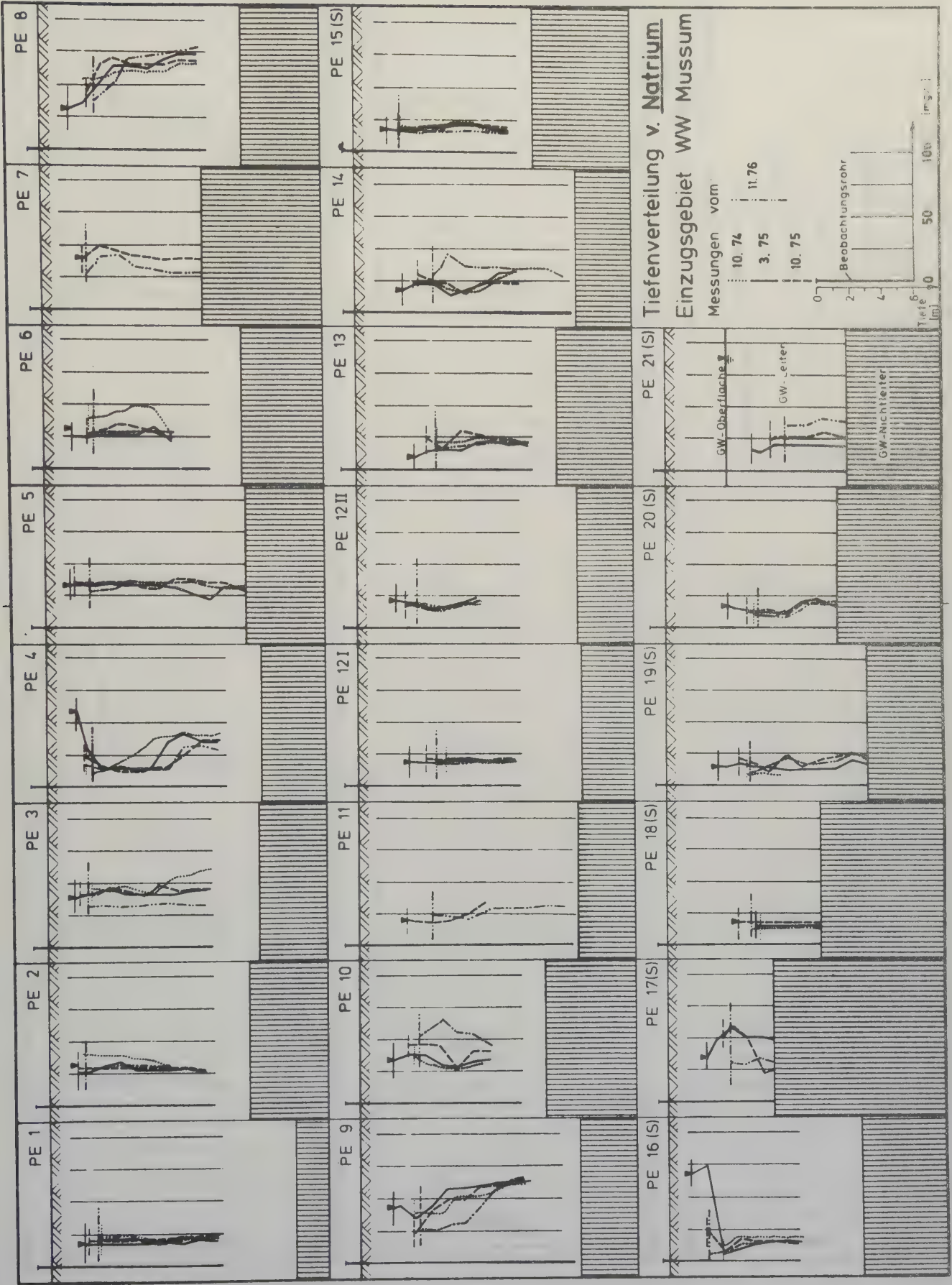


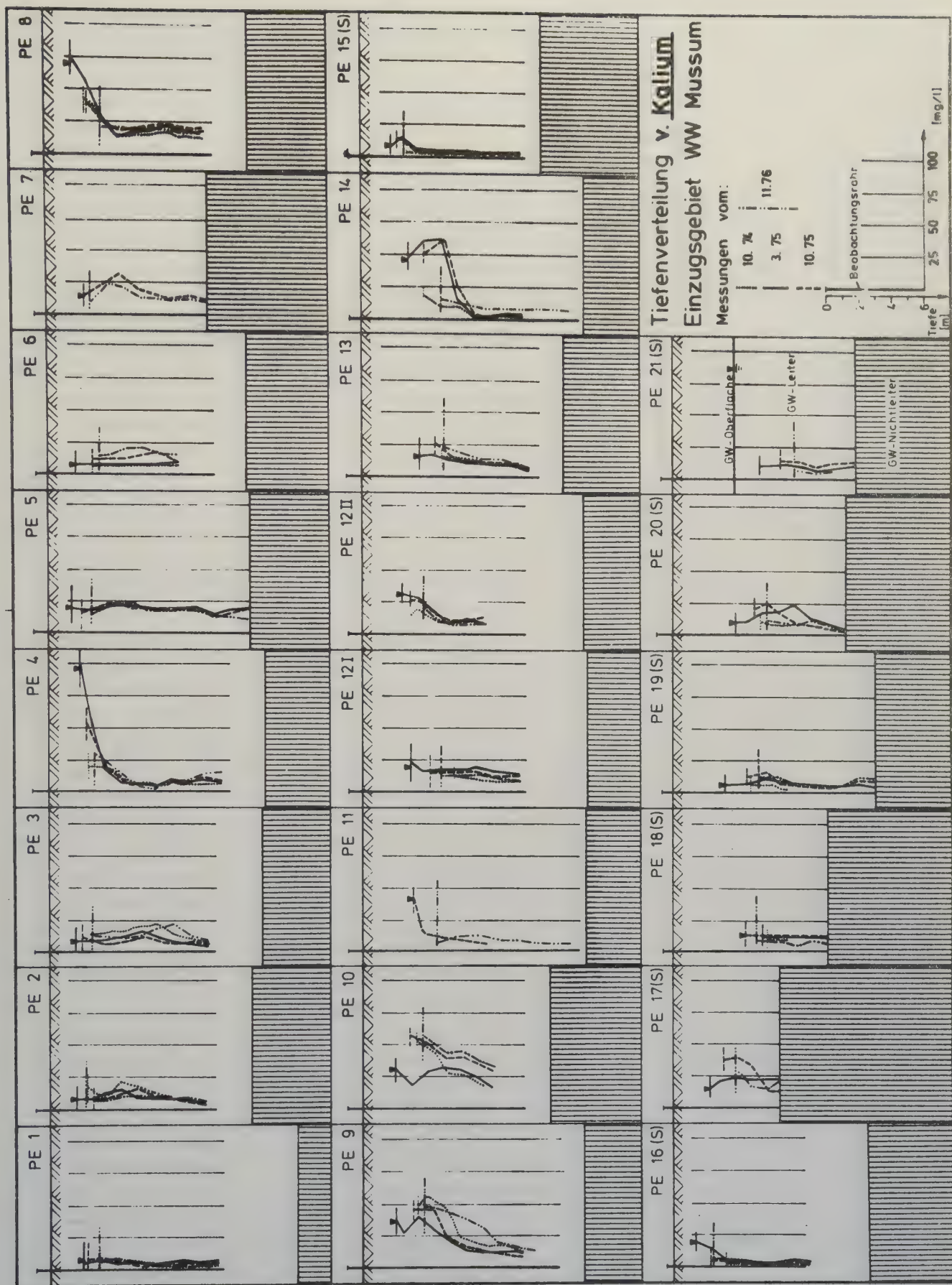


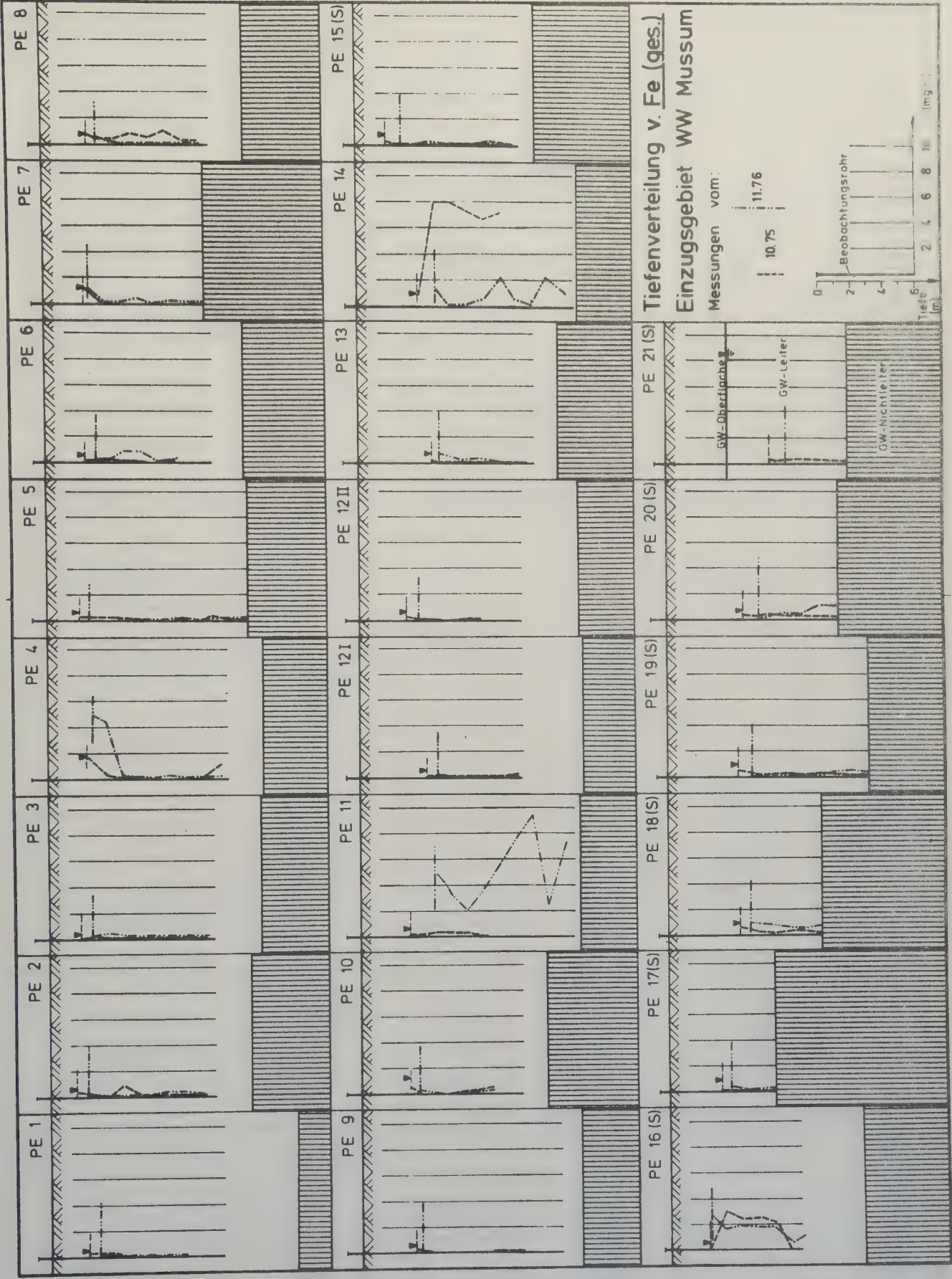


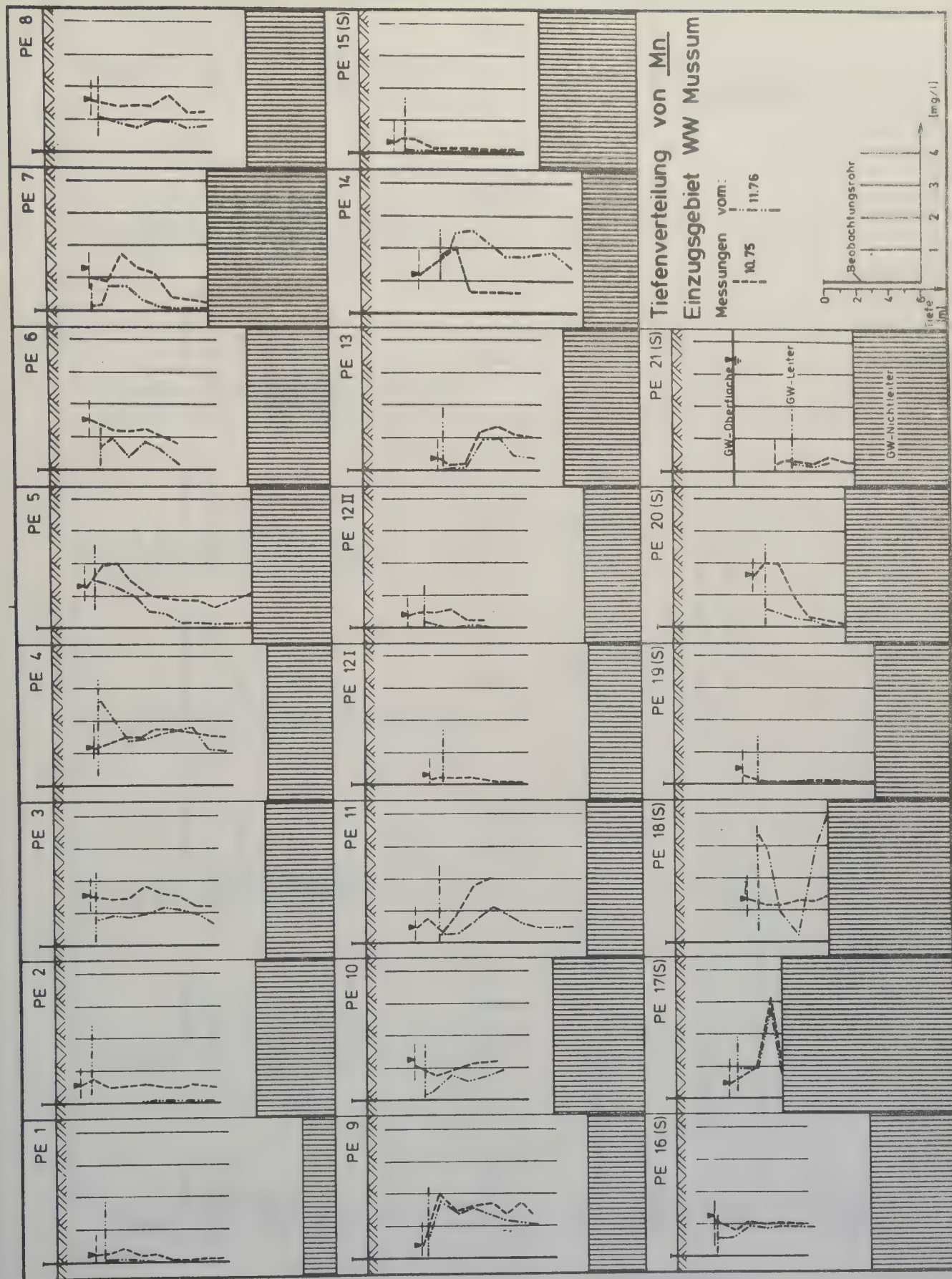


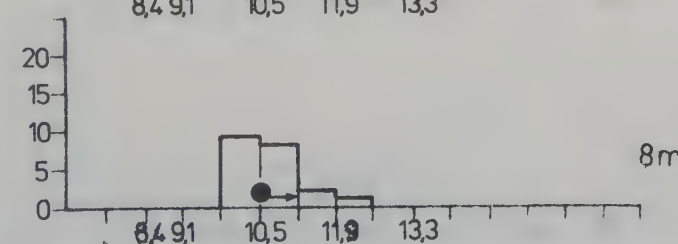
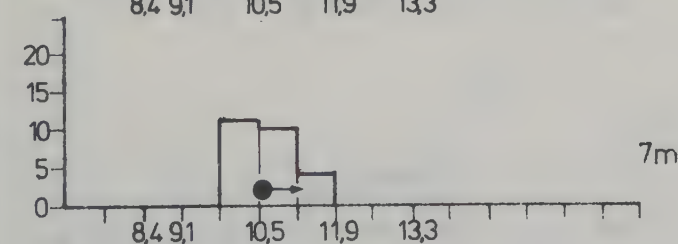
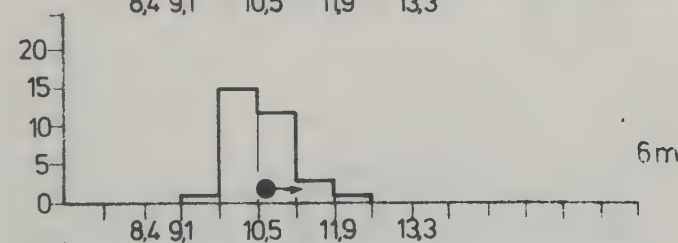
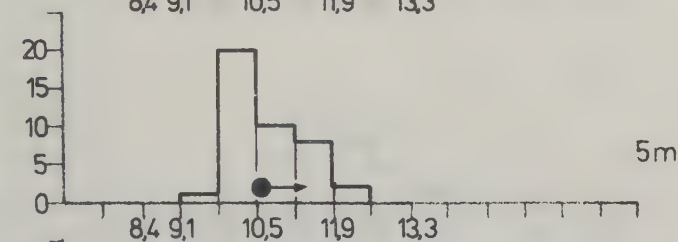
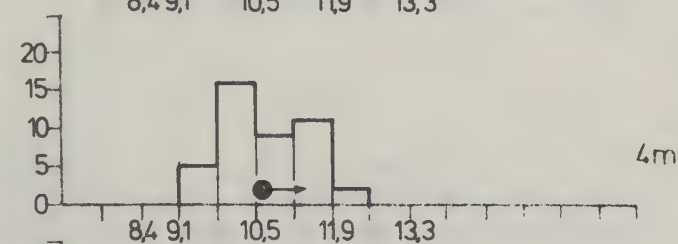
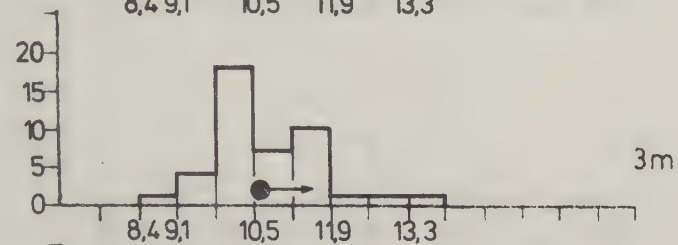
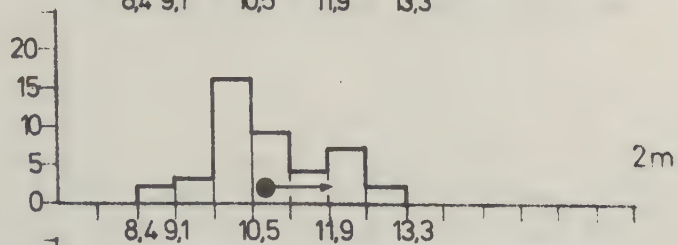
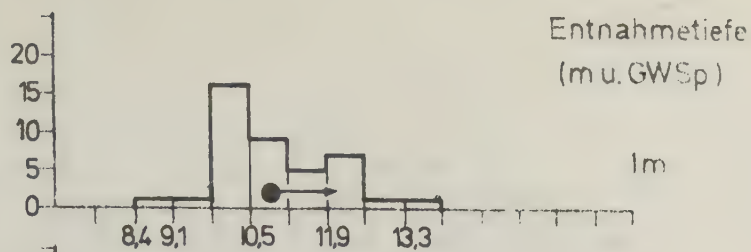




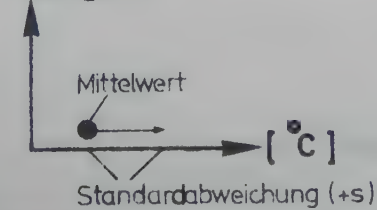




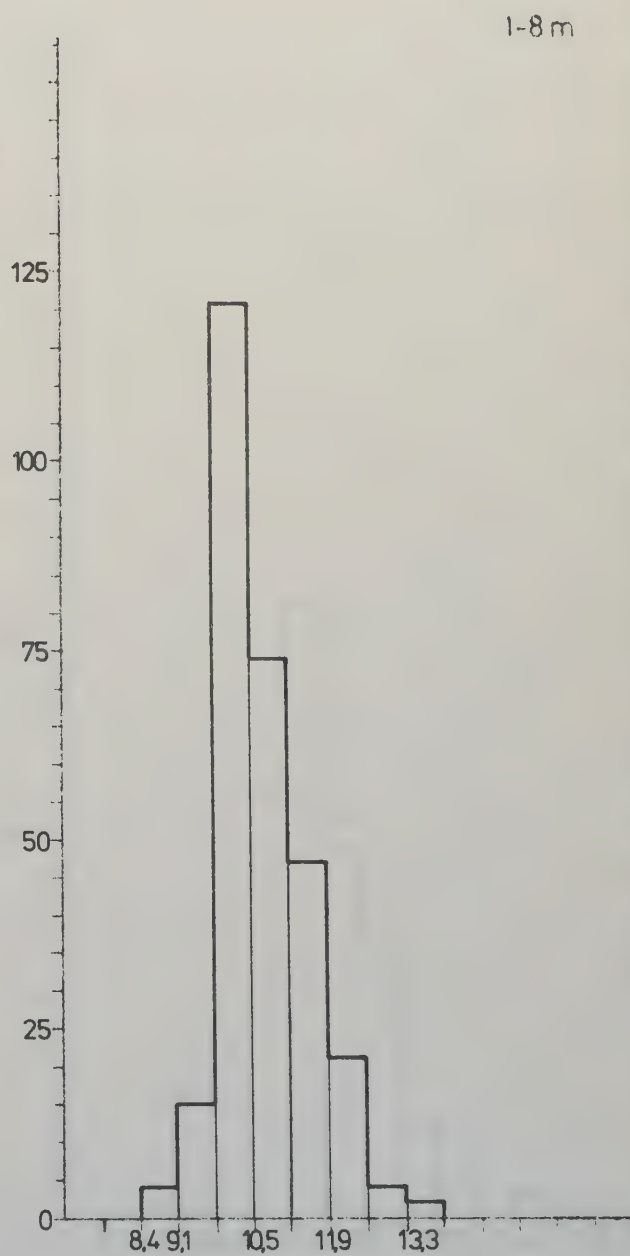




Häufigkeit



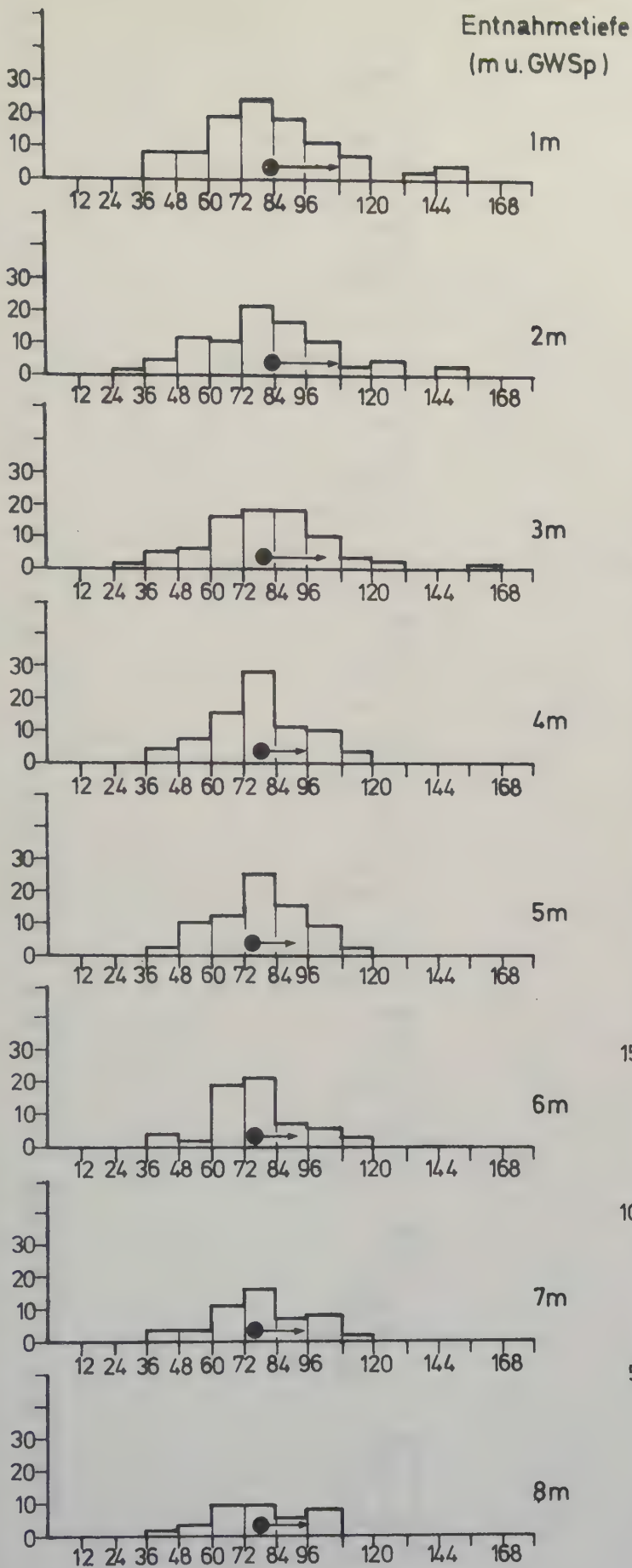
Temperatur



Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum

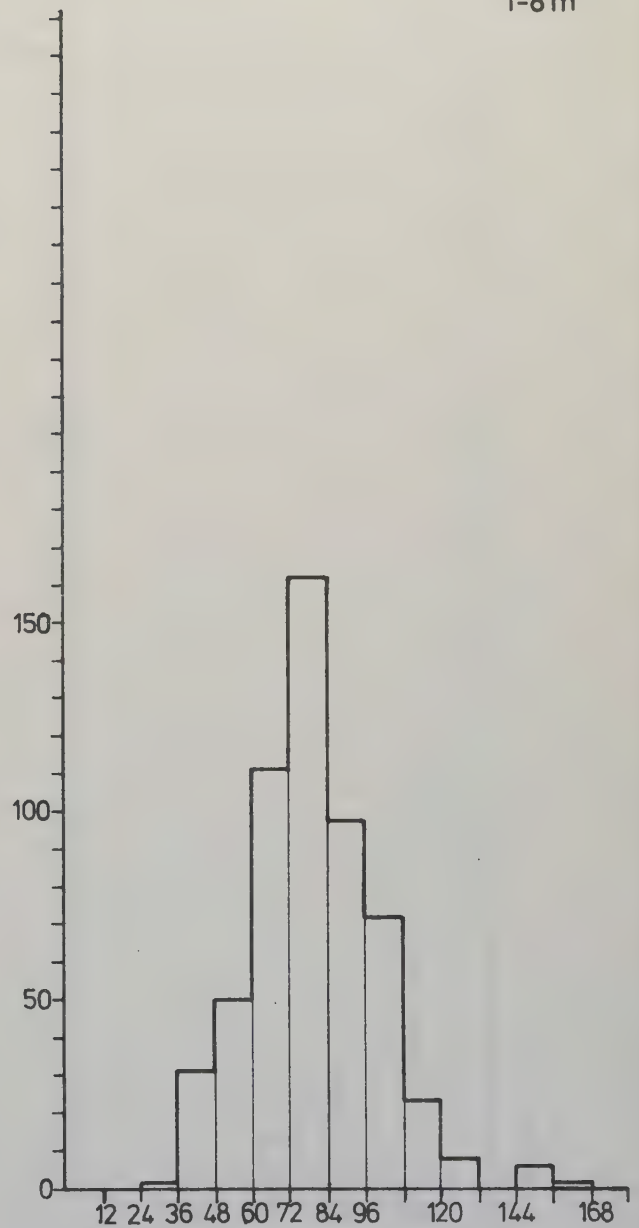
1974/77

Anlage 26



el. Leitfähigkeit

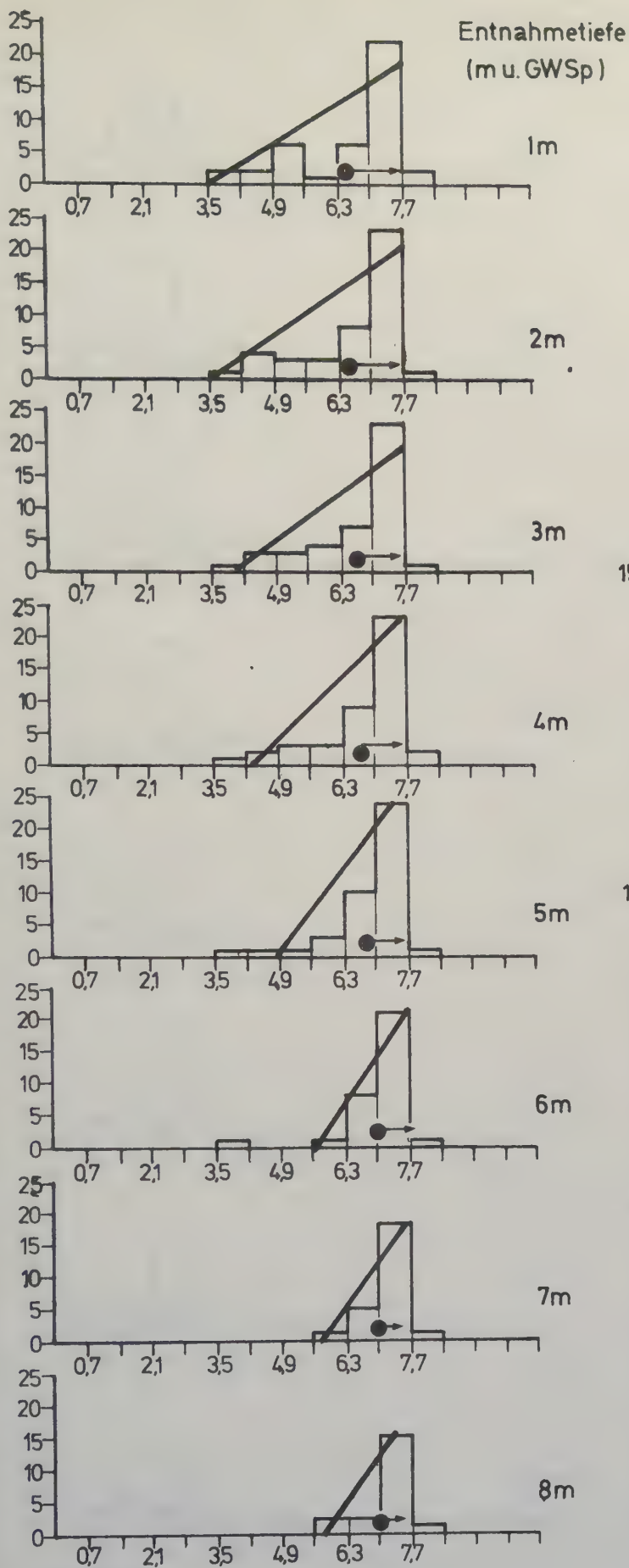
1-8 m



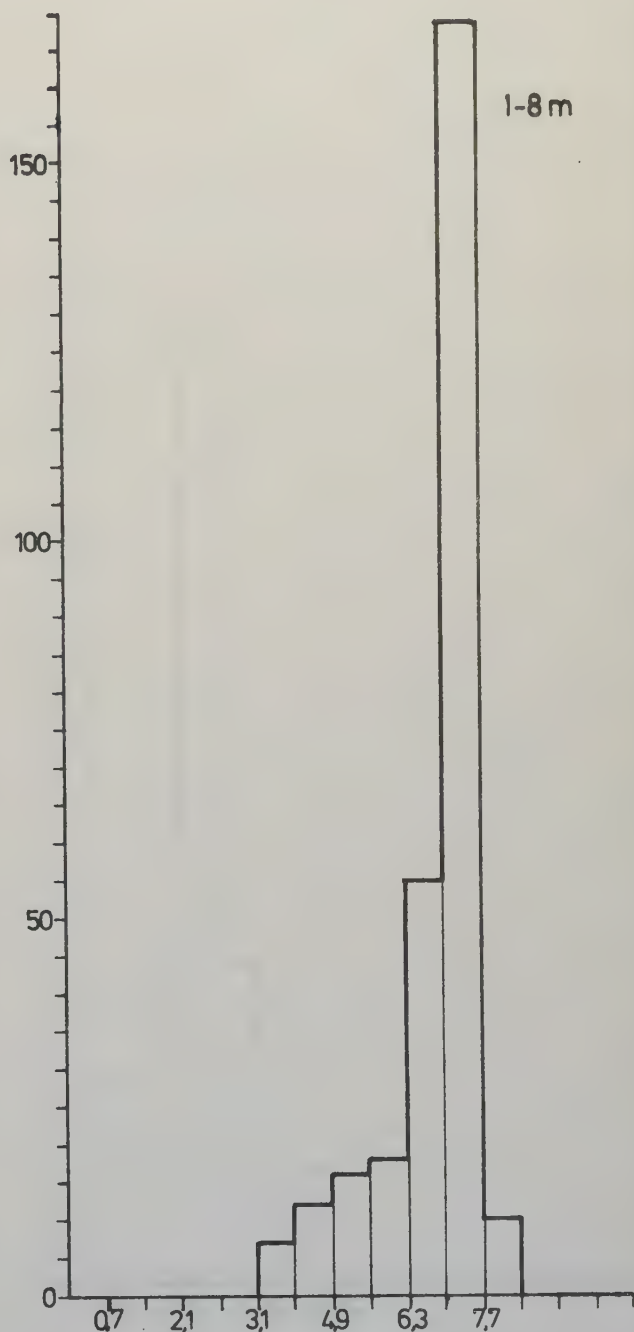
Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum

1974/77

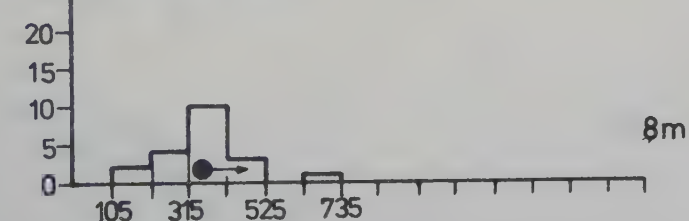
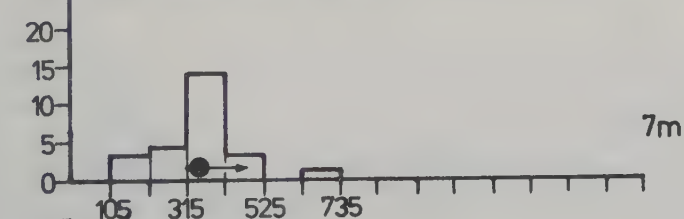
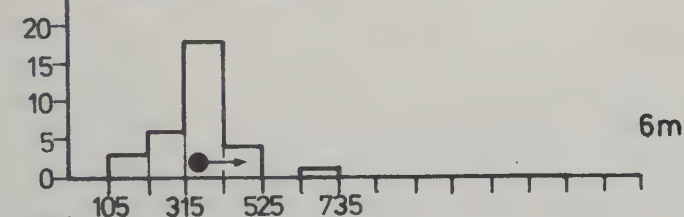
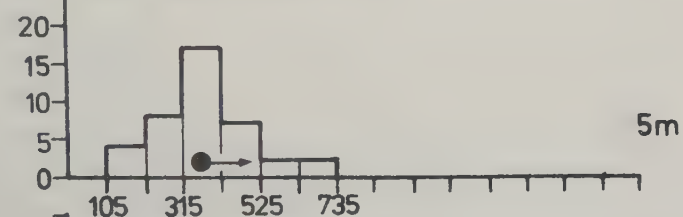
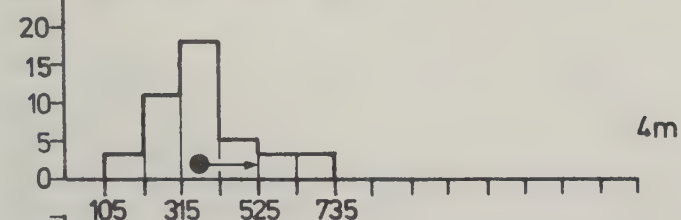
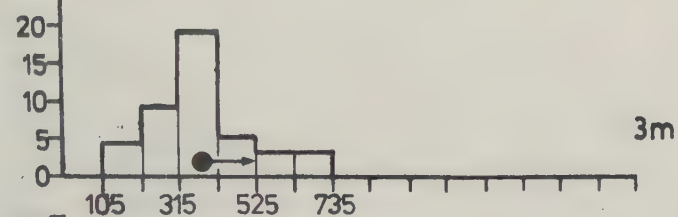
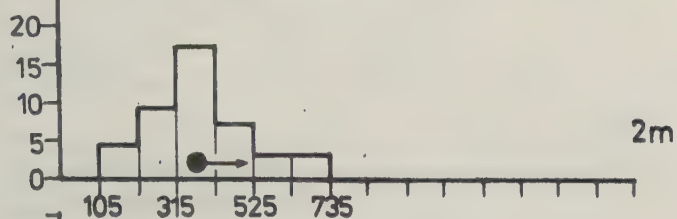
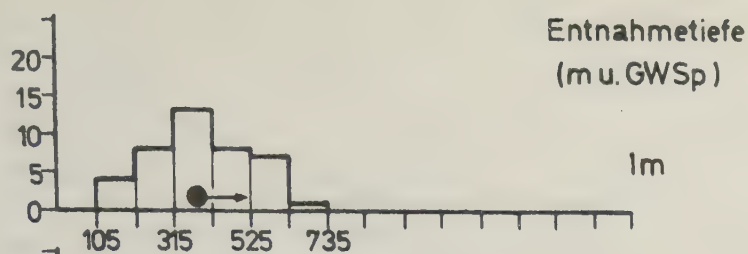
Anlage 27



pH-Wert



Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum
1974/77



Häufigkeit

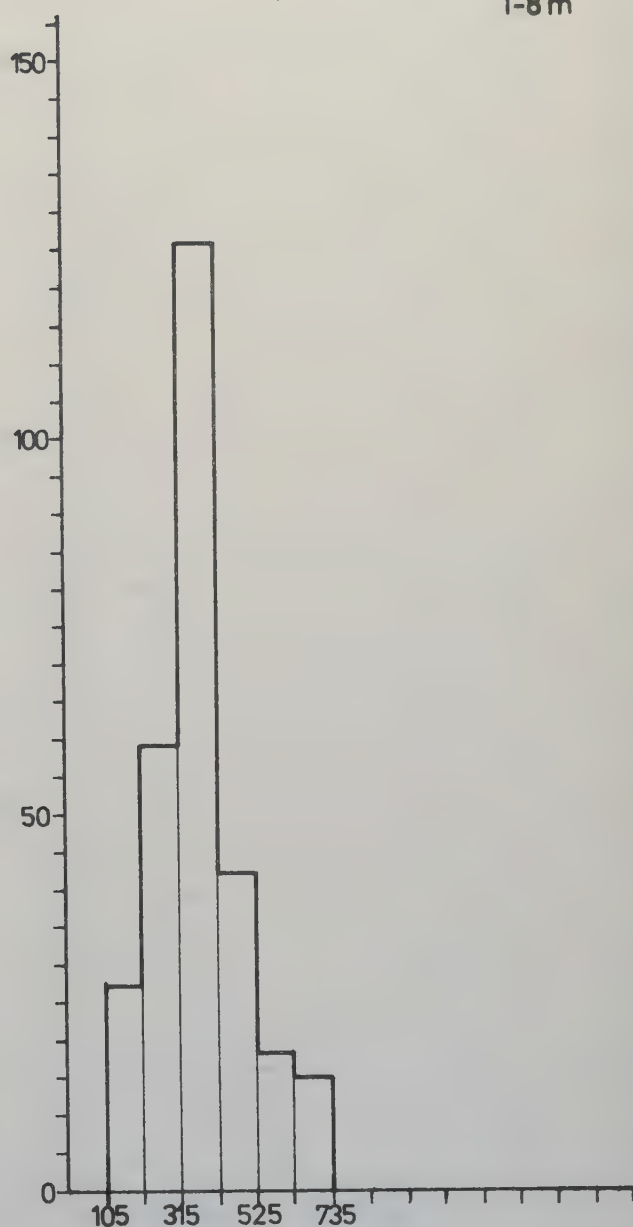
Mittelwert

Standardabweichung (+s)

+ [mV]

Redox-Potential

1-8 m



Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

Anlage 29

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

1m

2m

3m

4m

5m

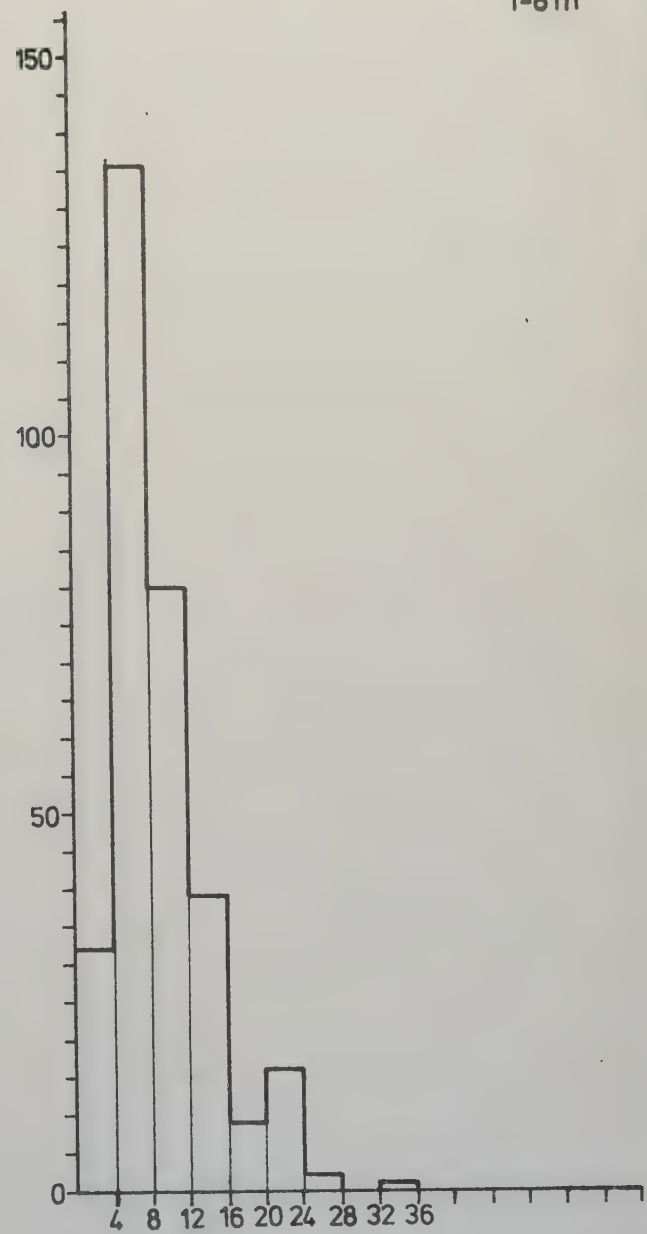
6m

7m

8m

KMnO₄ - Verbrauch

1-8 m



Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum

1974/77

Anlage 30

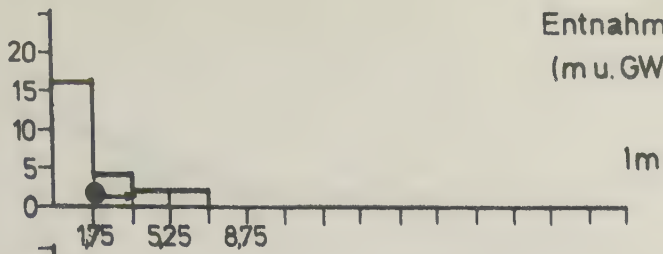
Häufigkeit

Mittelwert

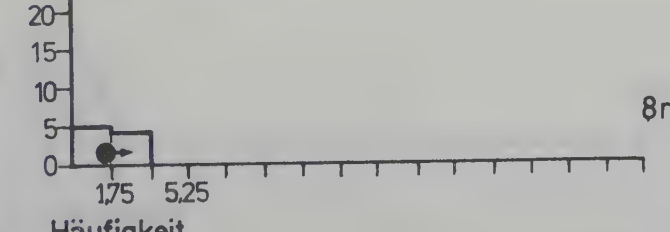
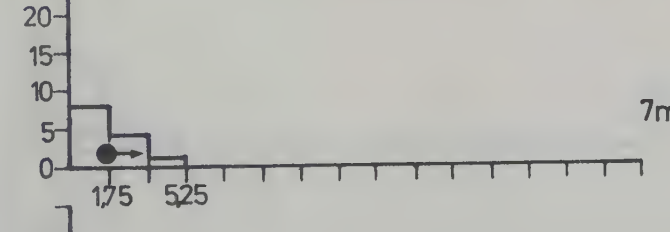
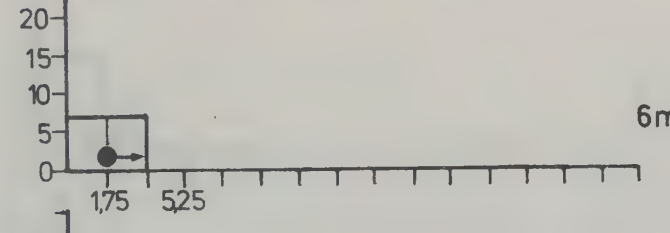
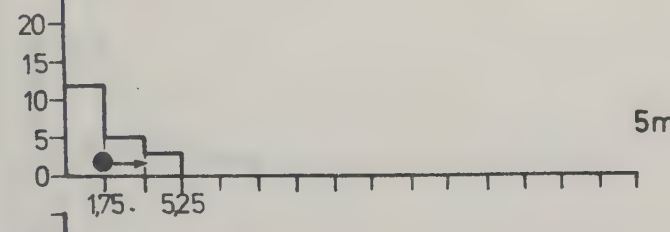
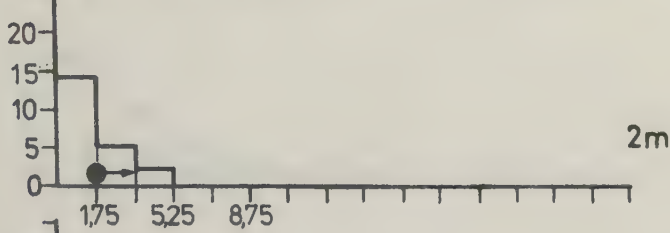
Standardabweichung (+s)

[mg / l]

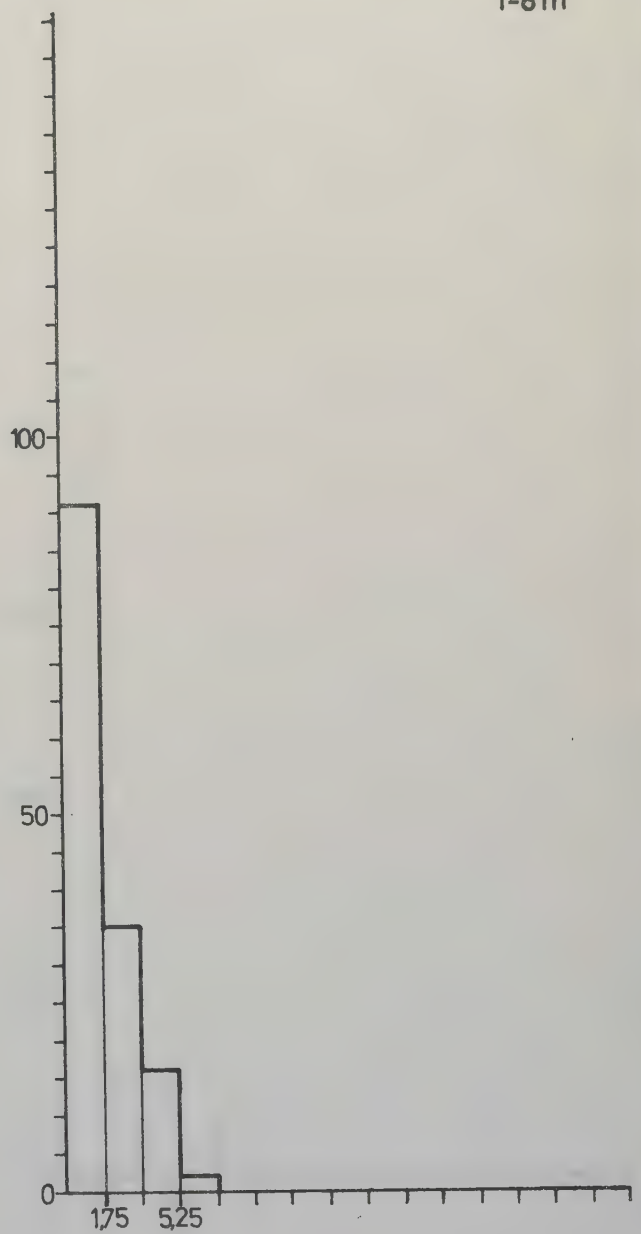
Entnahmetiefe
(m u. GWSp)



Org. C



1-8 m



Häufigkeit

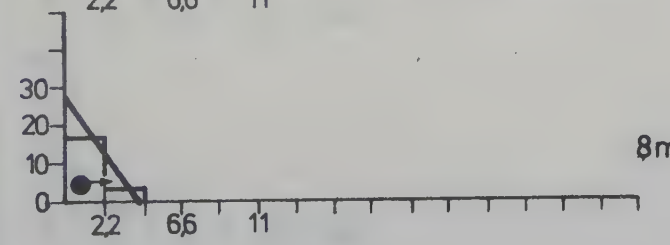
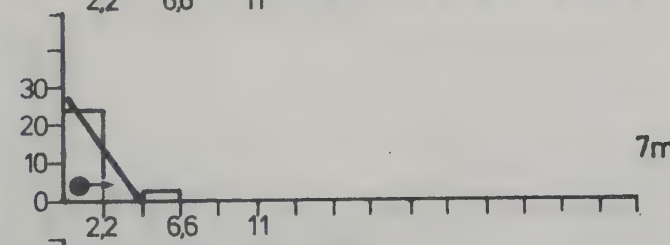
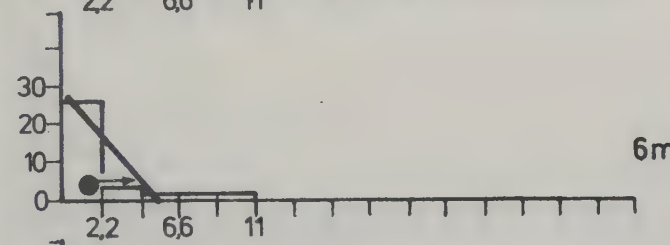
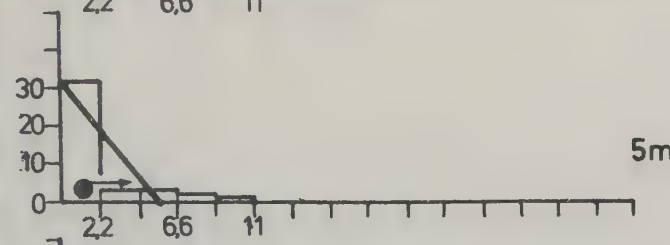
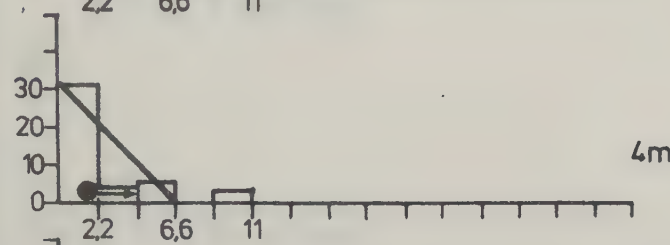
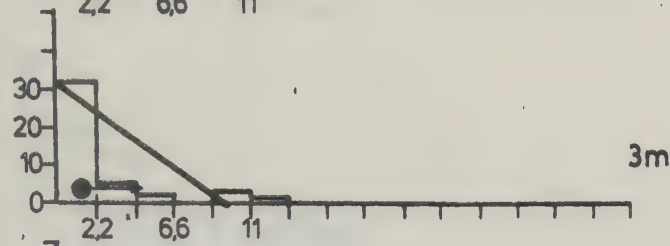
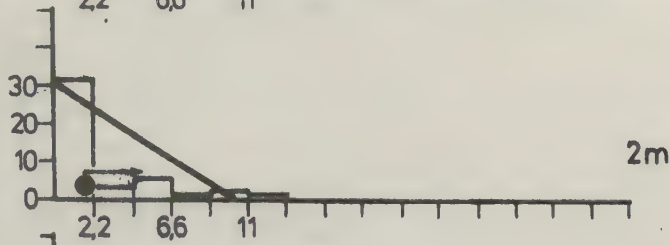
Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

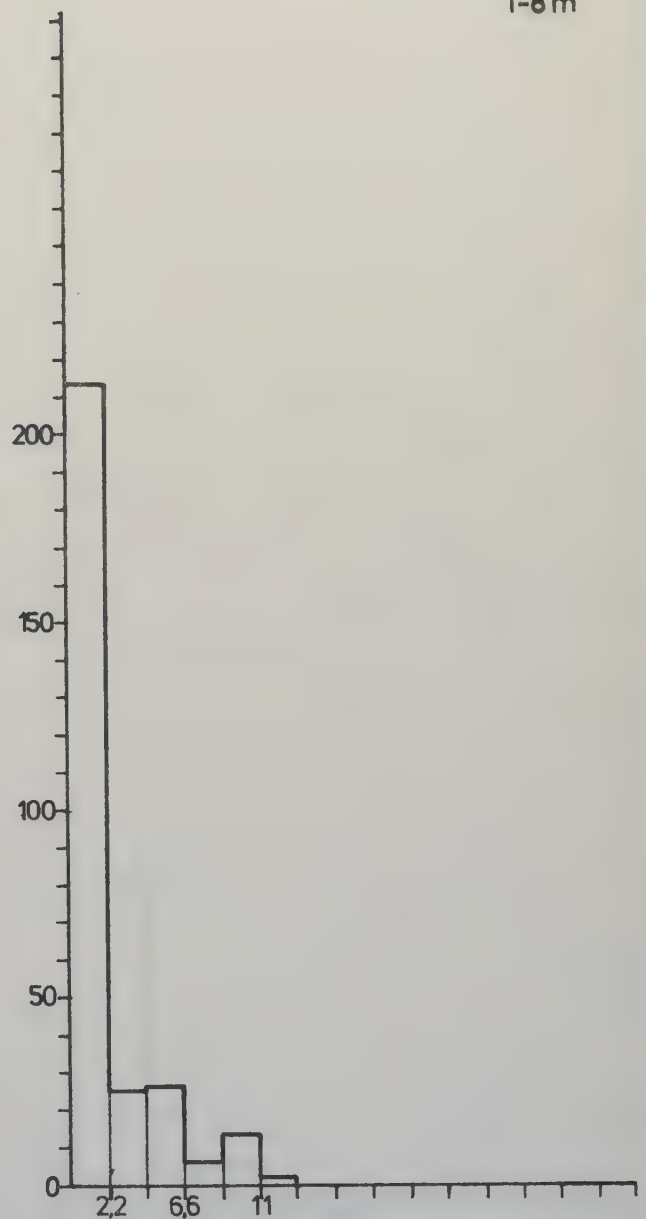
Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum
1974/77

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)



O_2 - Sauerstoff

1-8m



Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

Tiefenabhängige

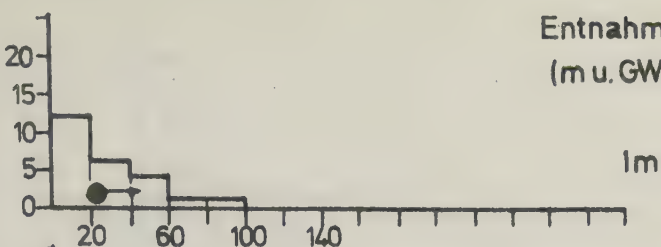
Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

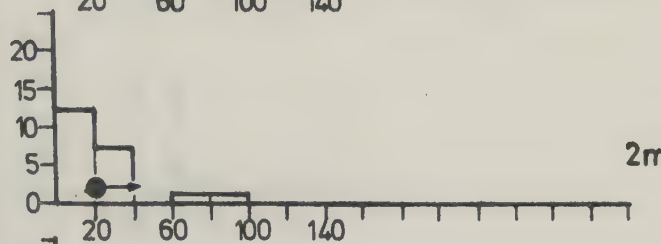
Anlage 32

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

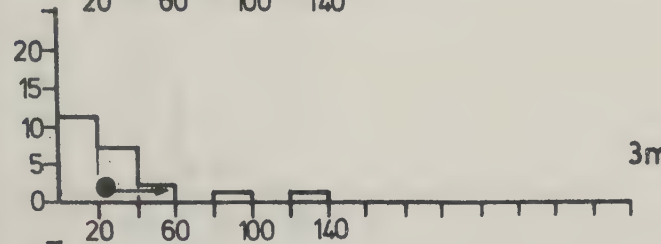


1m

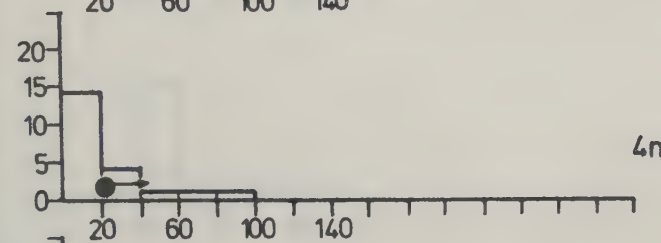
CO₂-frei



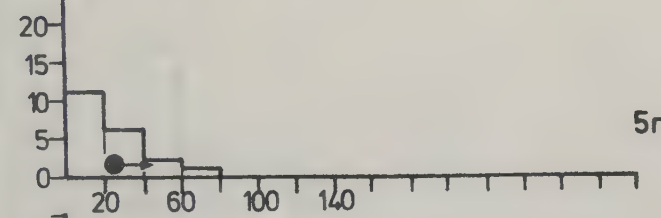
2m



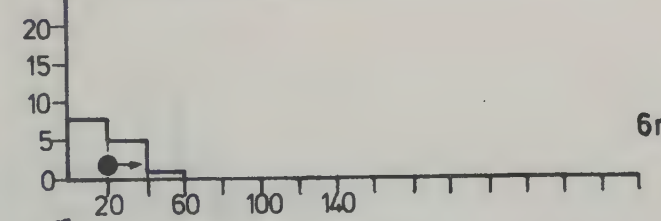
3m



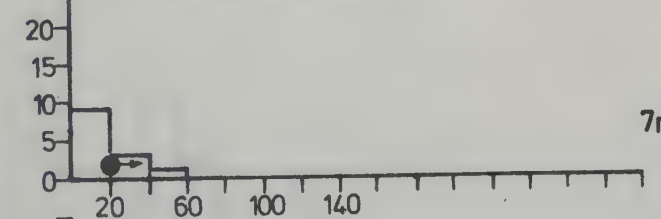
4m



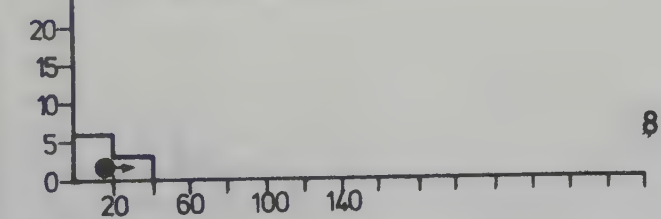
5m



6m



7m



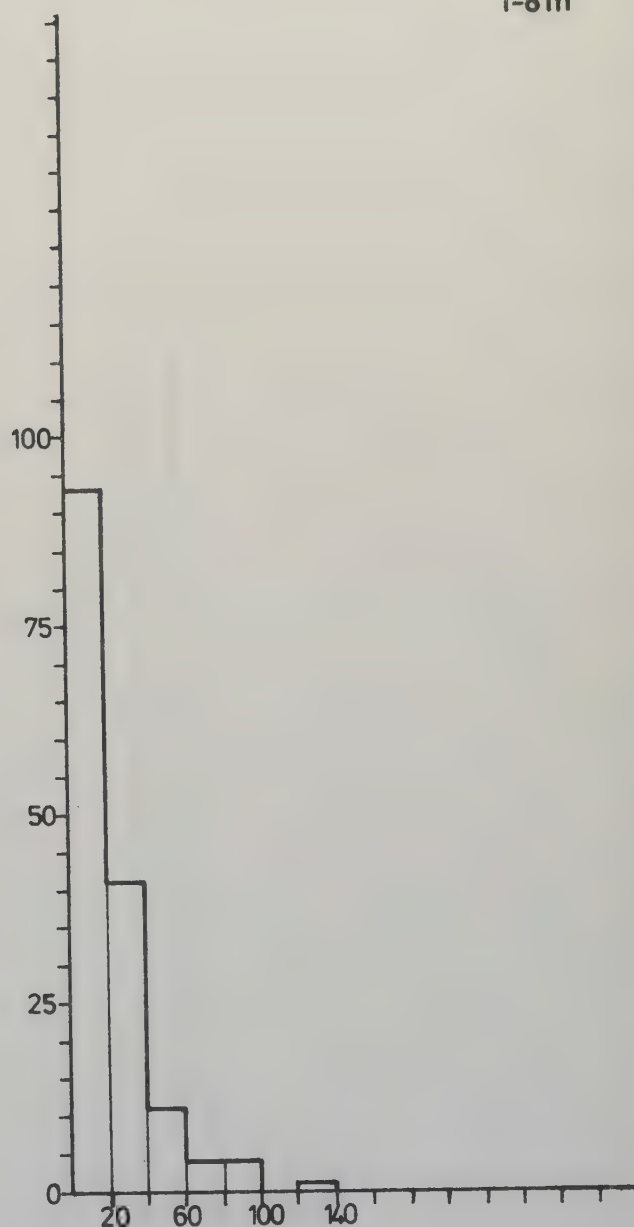
8m

Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]



1-8m

Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum
1974/77

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

1m

2m

3m

4m

5m

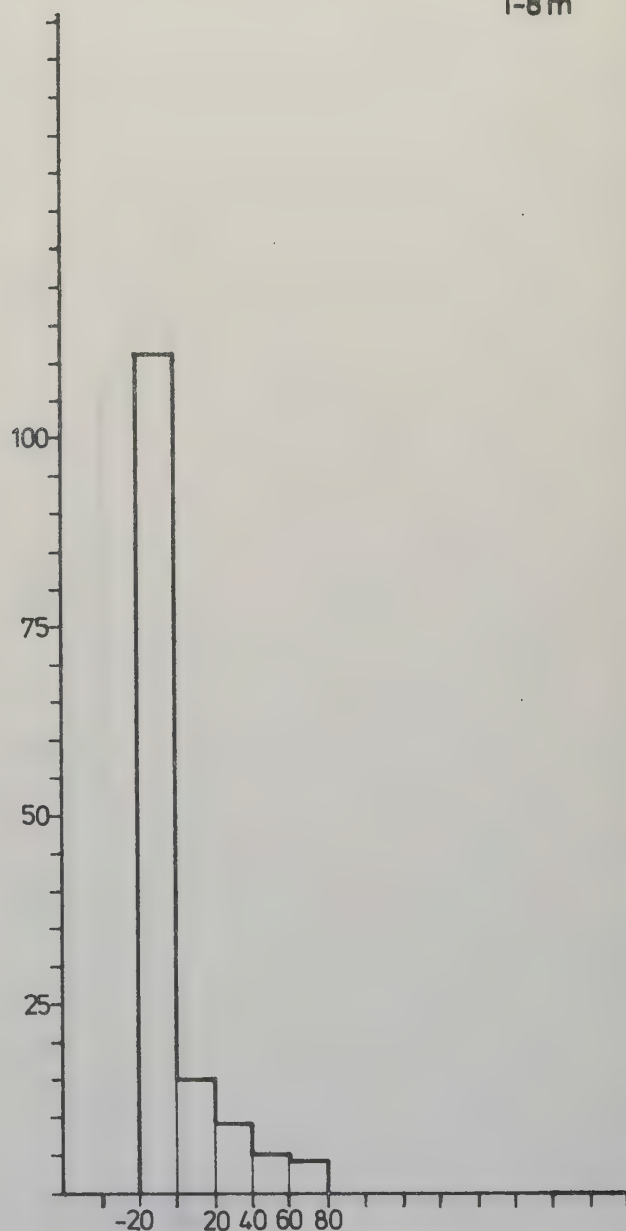
6m

7m

8m

CO₂-aggr. n. HEYER

1-8 m



Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

Anlage 34

Häufigkeit

Mittelwert

Konzentration [mg/l]

Standardabweichung (+s)

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

1m

2m

3m

4m

5m

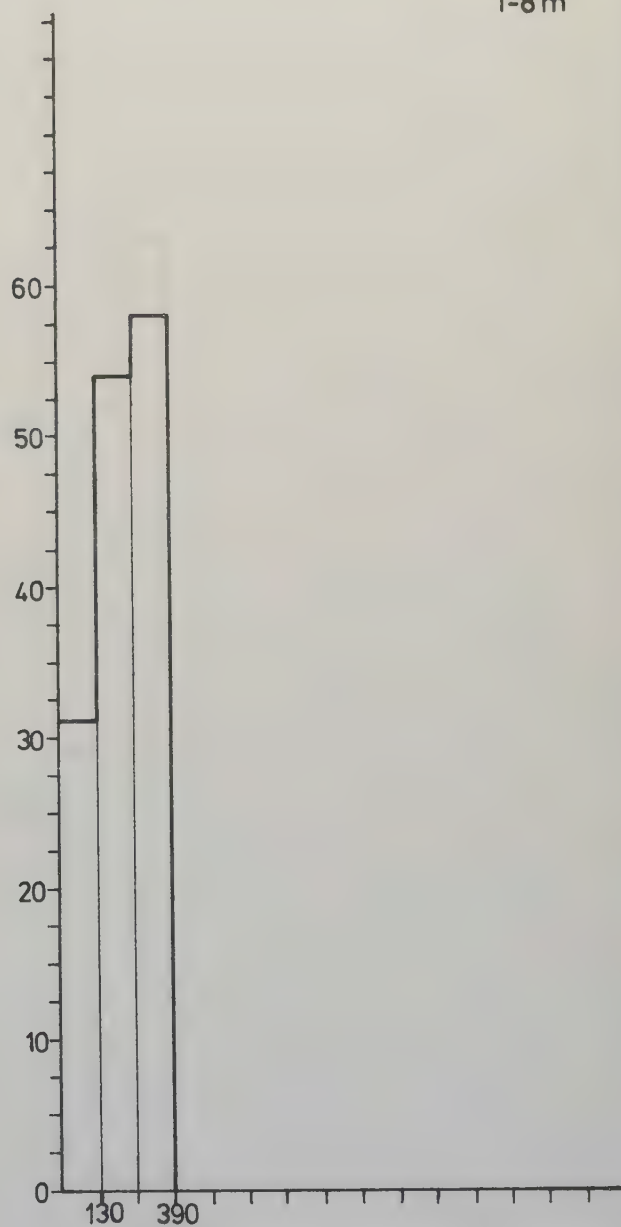
6m

7m

8m

HCO_3^- titriert

1-8m



Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

Anlage 35

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

1m

2m

3m

4m

5m

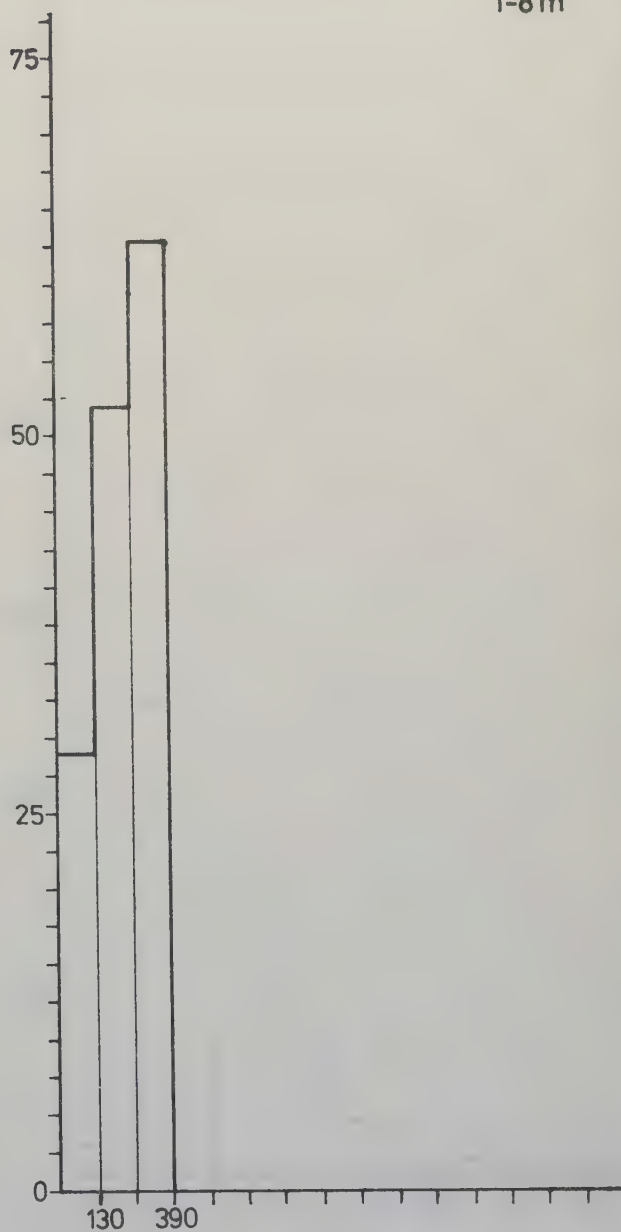
6m

7m

8m

HCO_3^- (errechnet)

1-8 m



Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum

1974/77

Anlage 36

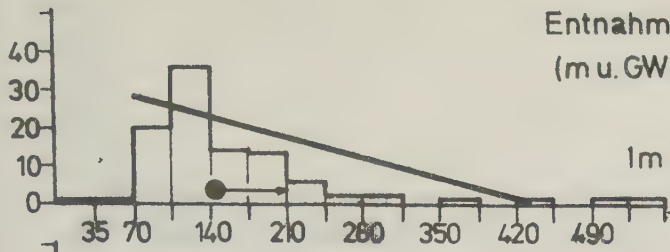
Häufigkeit

Mittelwert

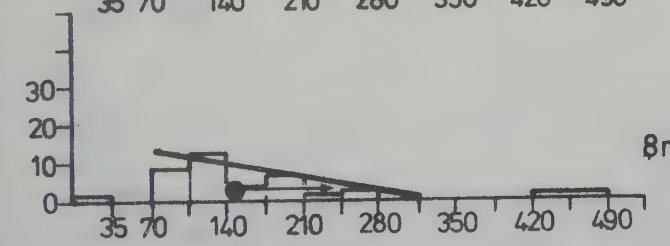
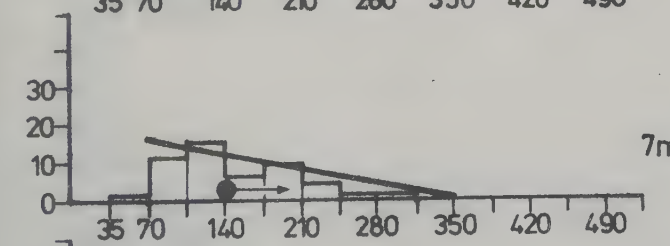
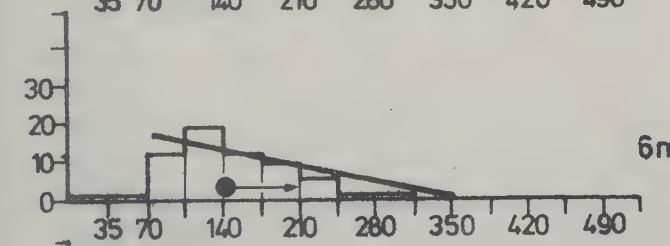
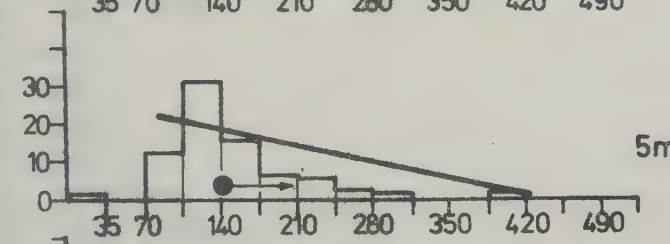
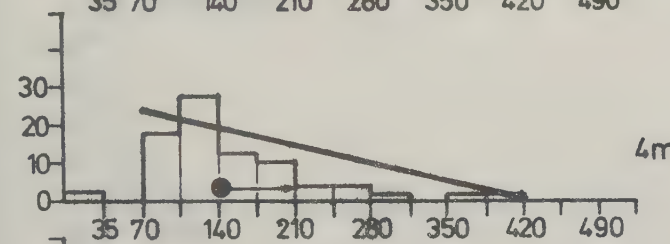
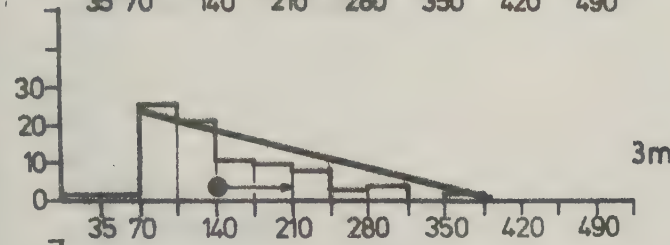
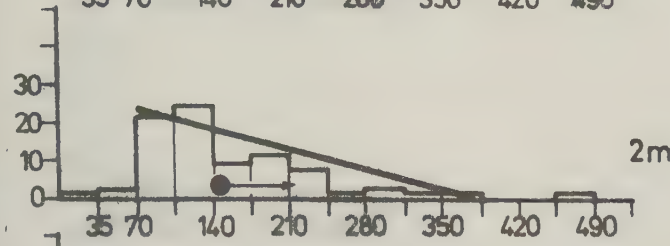
Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

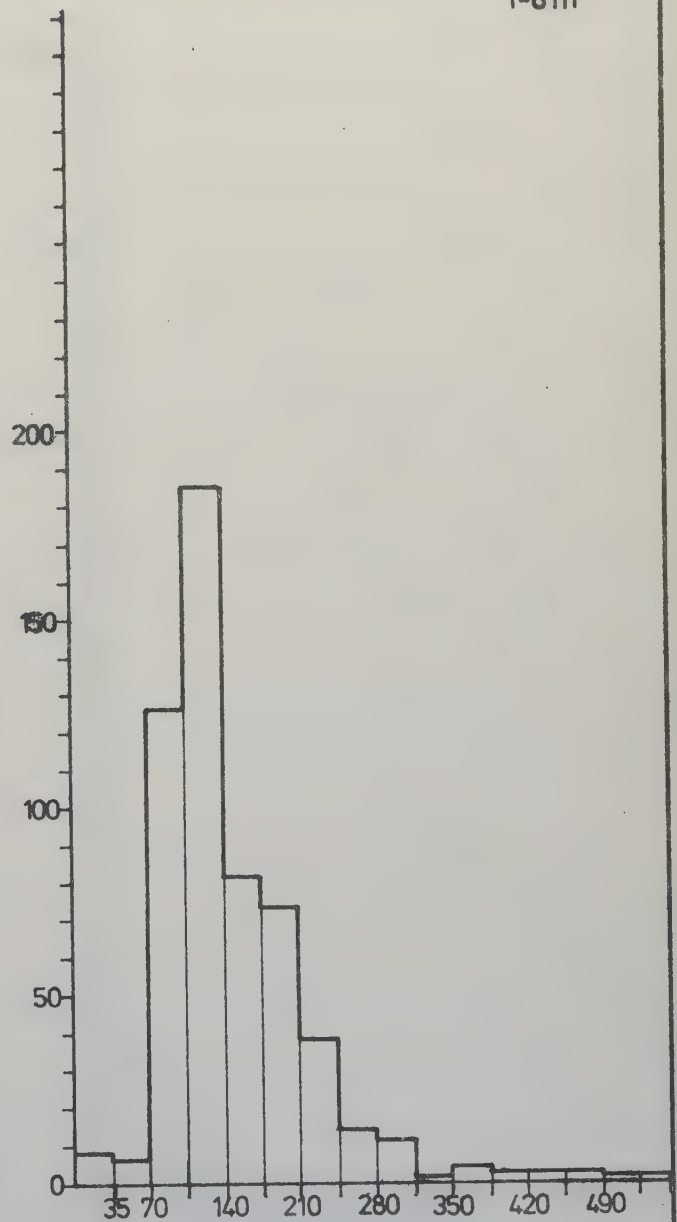
Entnahmetiefe
(m u. GWSp)



SO_4^{2-} -Sulfat



1-8 m



Häufigkeit

Mittelwert

Konzentration [mg/l]

Standardabweichung (+s)

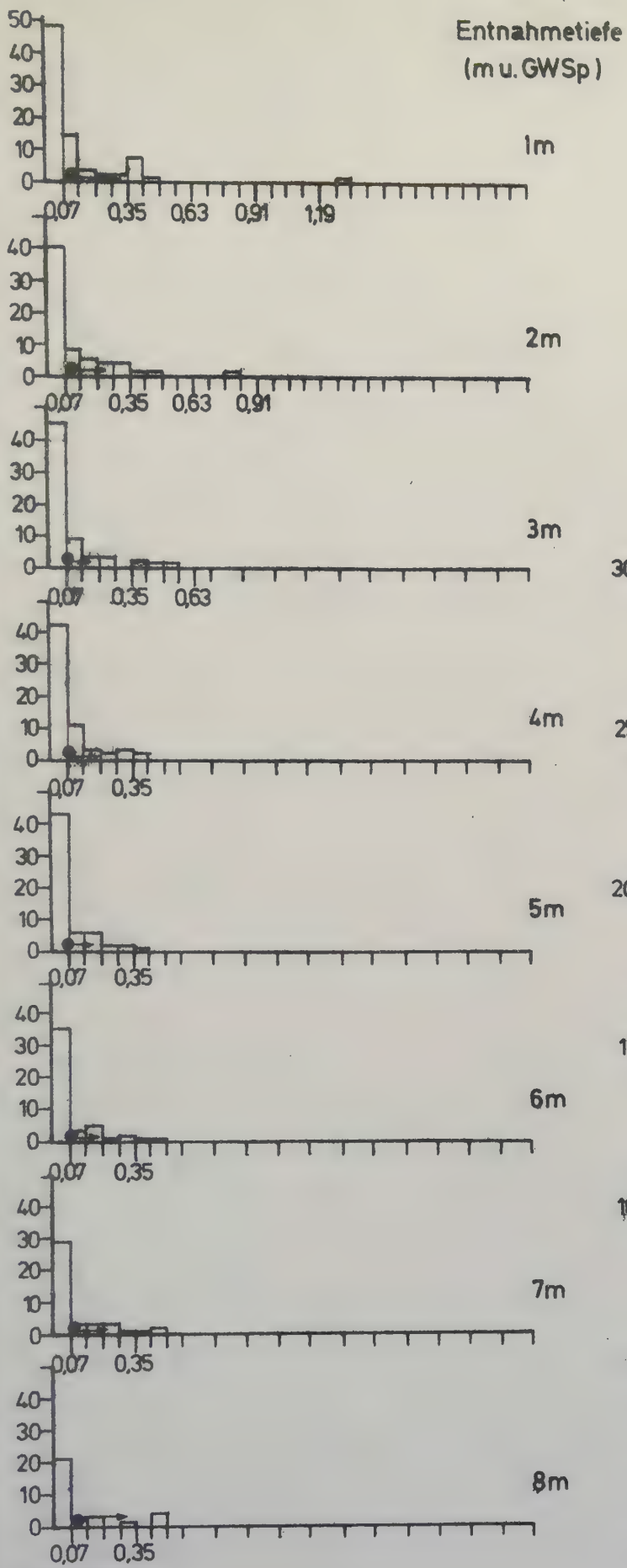
Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

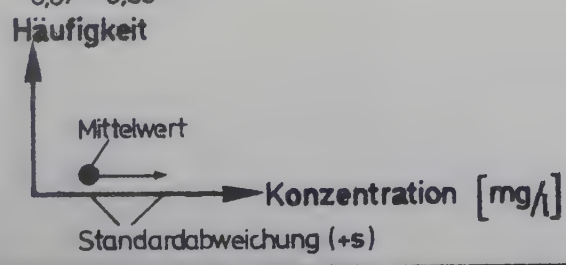
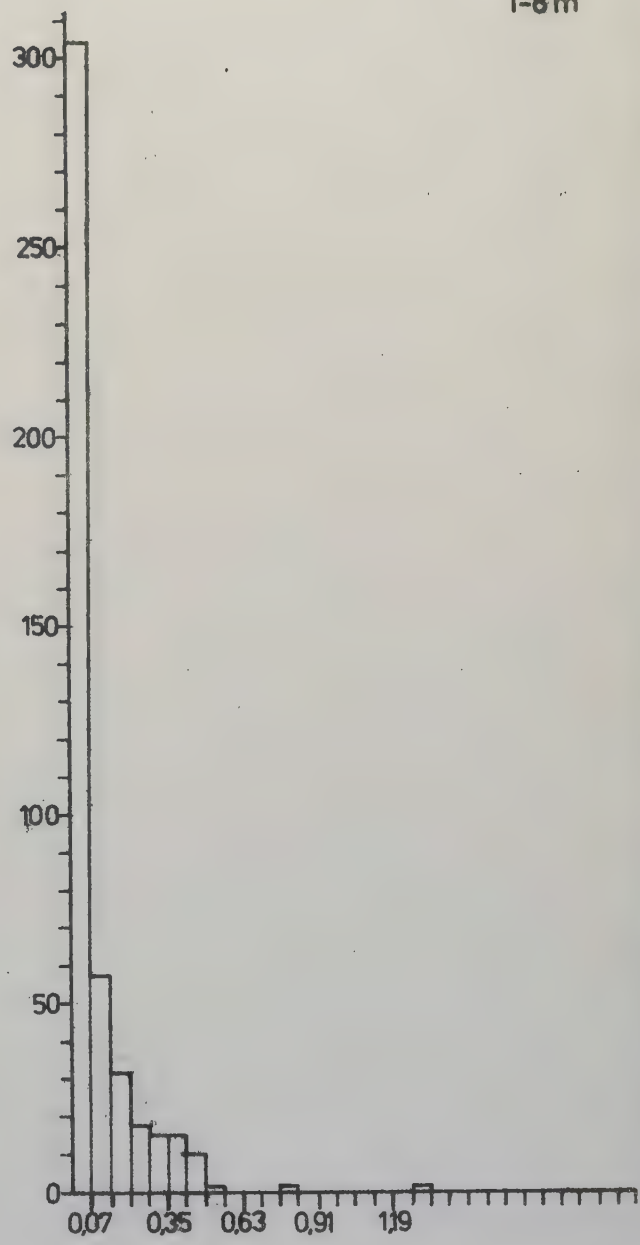
1974/77

Anlage 37

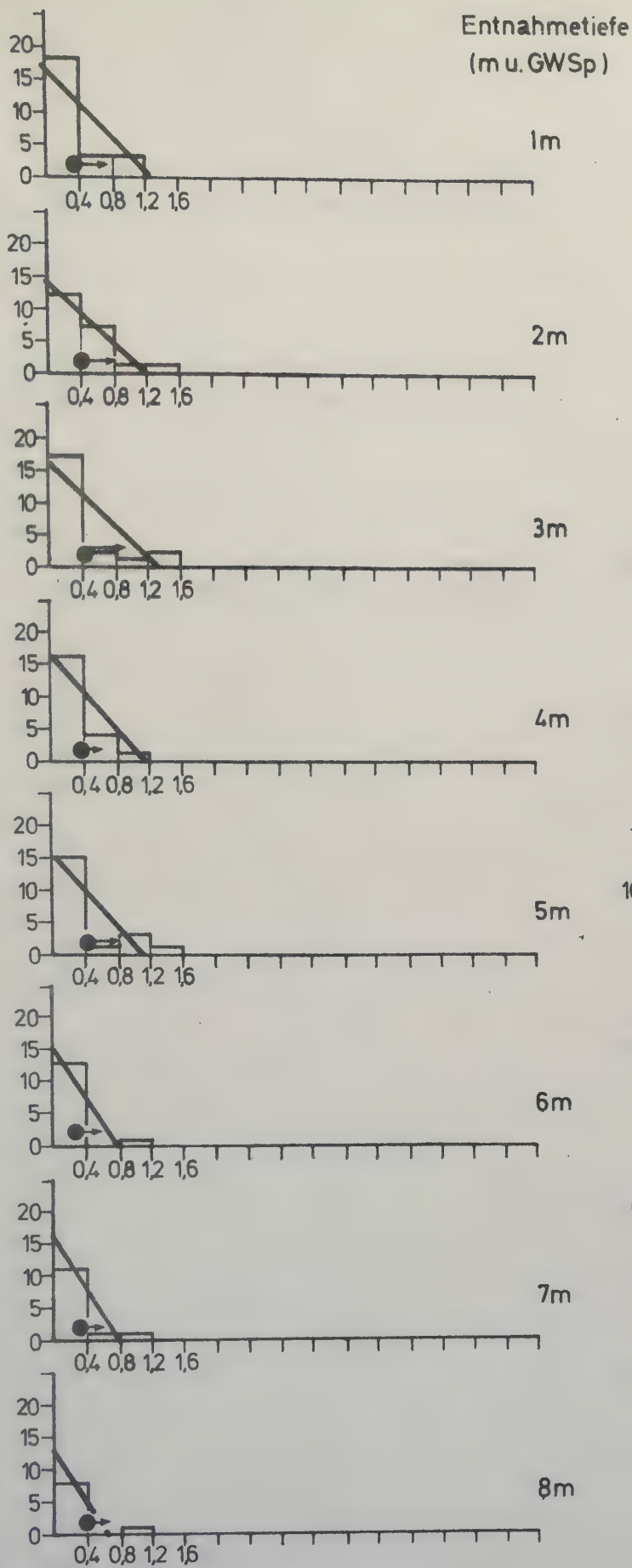


NO_2^- -Nitrit

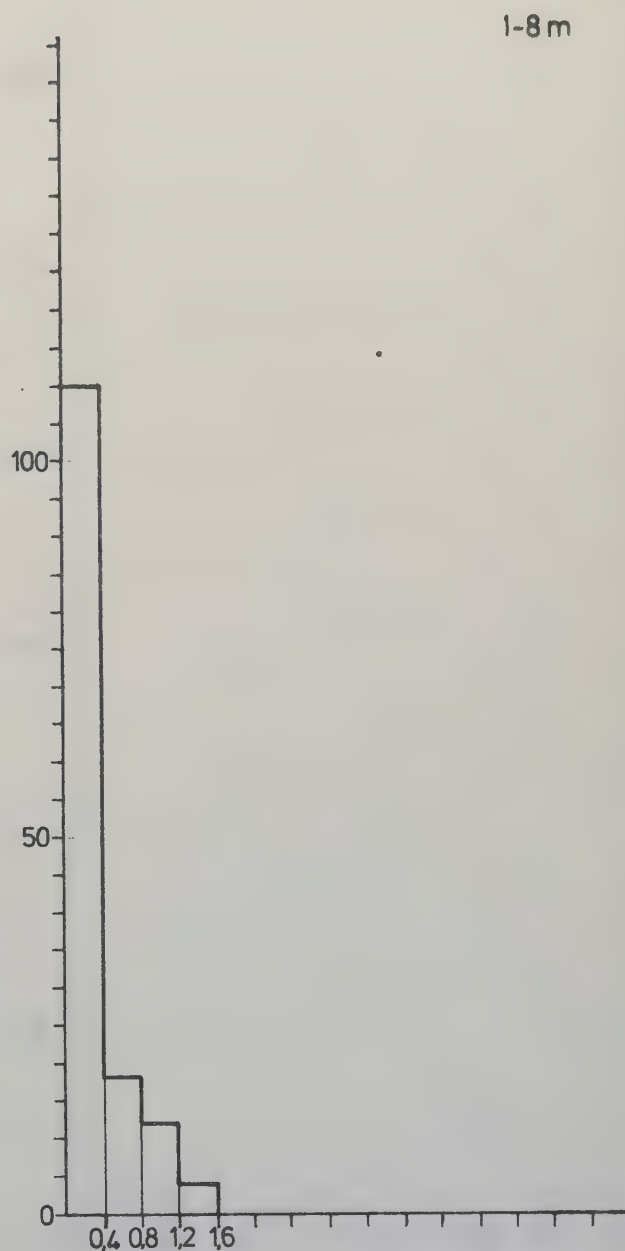
1-8m



Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum
1974/77



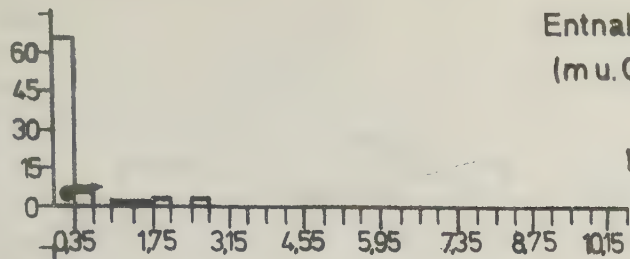
Phosphat (ges.)



Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum
1974/77

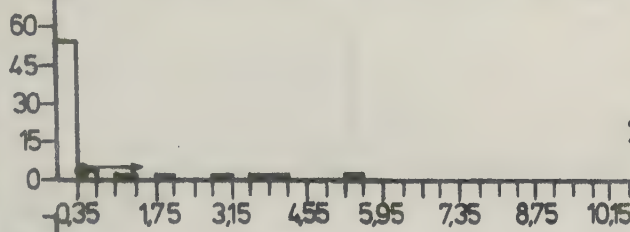
Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

1m

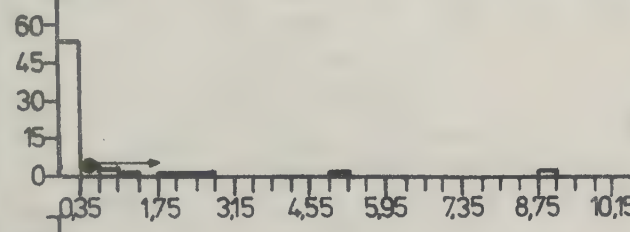


NH_4^+ - Ammonium

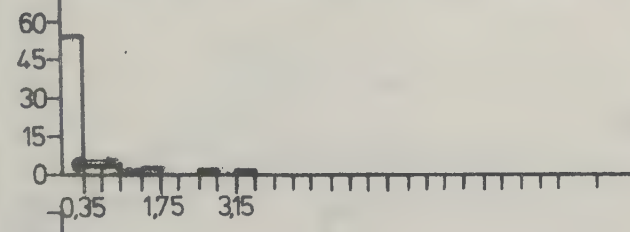
2m



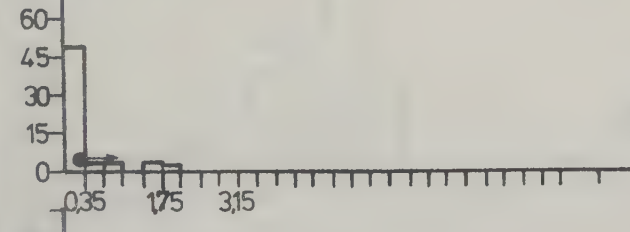
3m



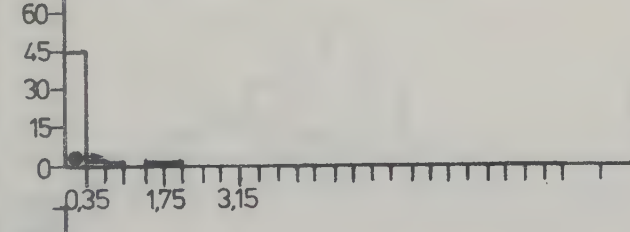
4m



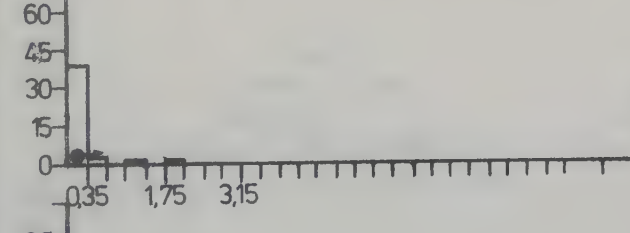
5m



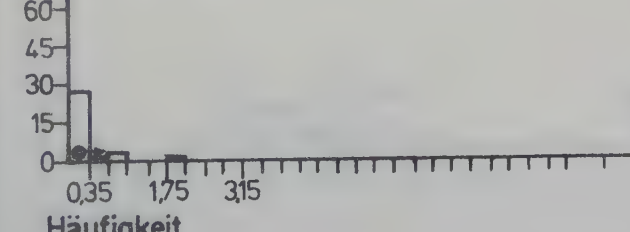
6m



7m



8m



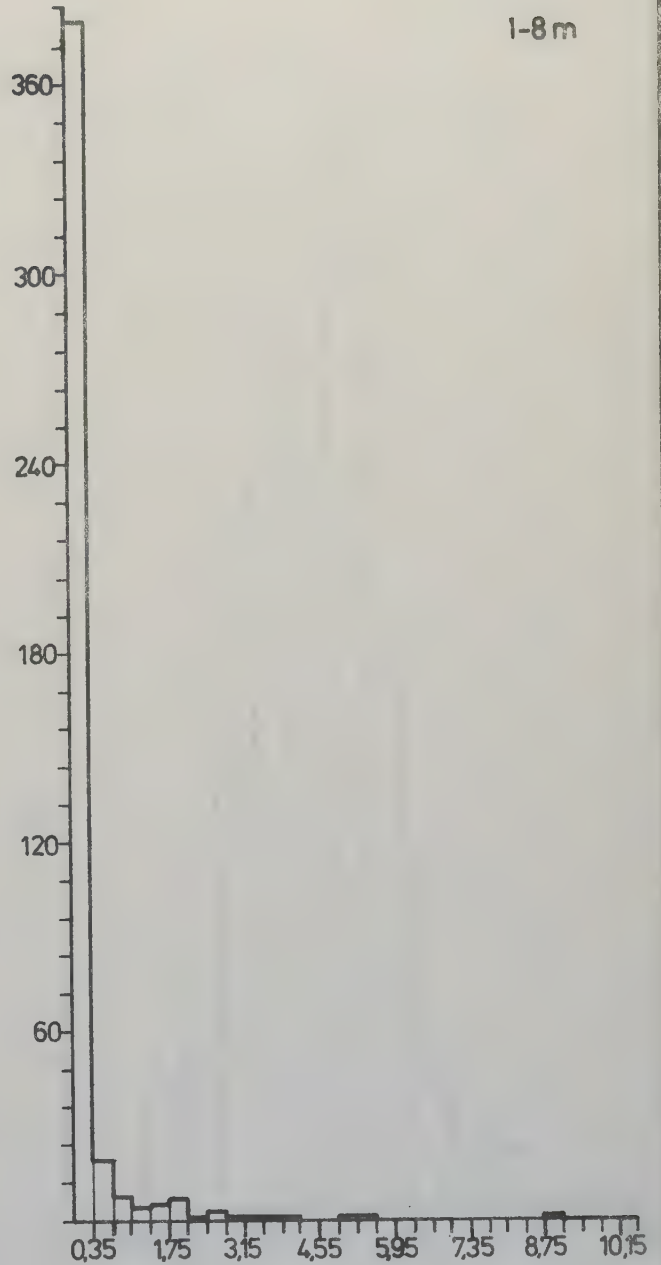
Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

1-8m



Tiefenabhängige

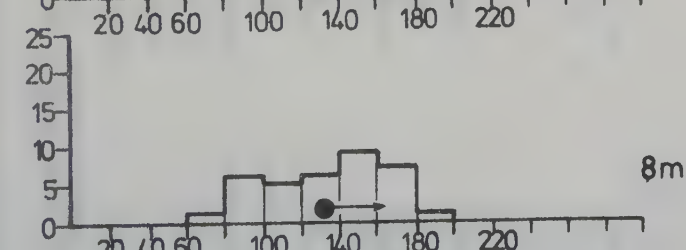
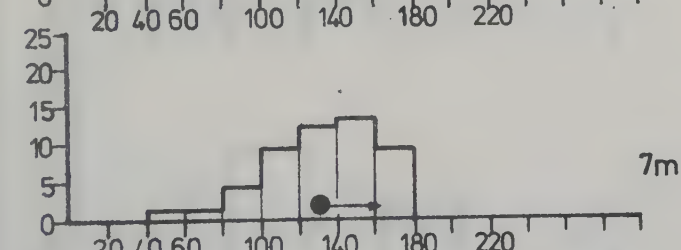
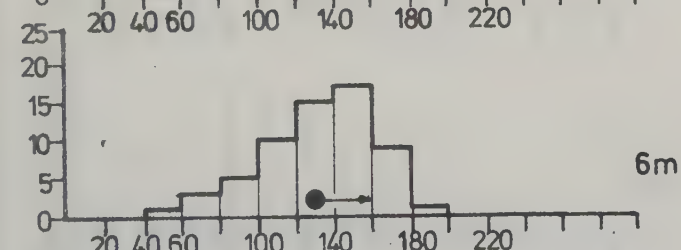
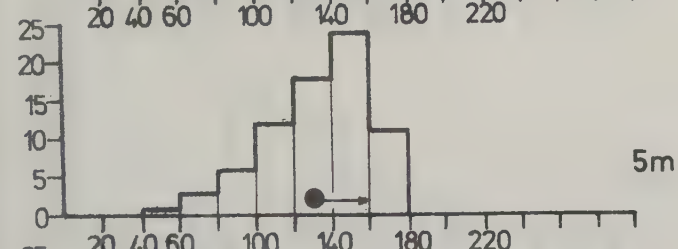
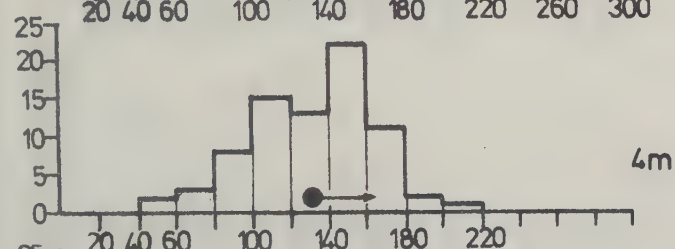
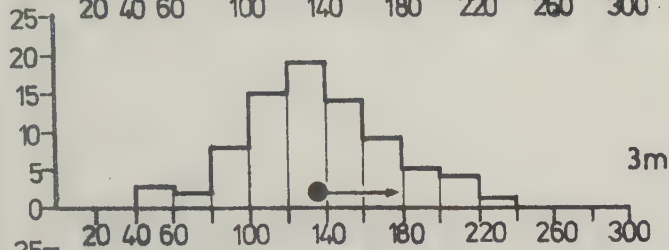
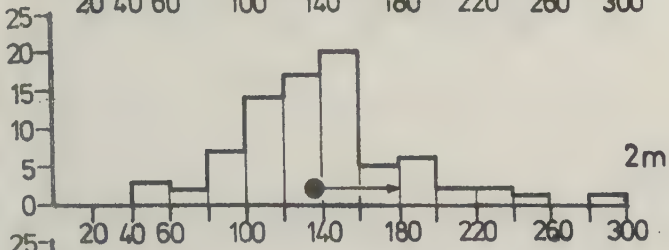
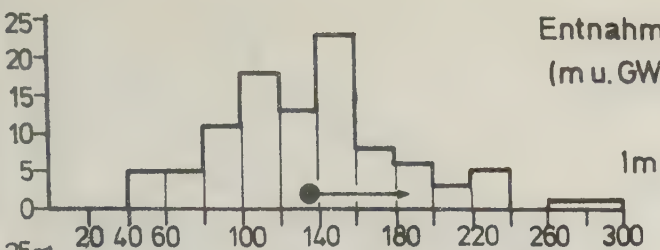
Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

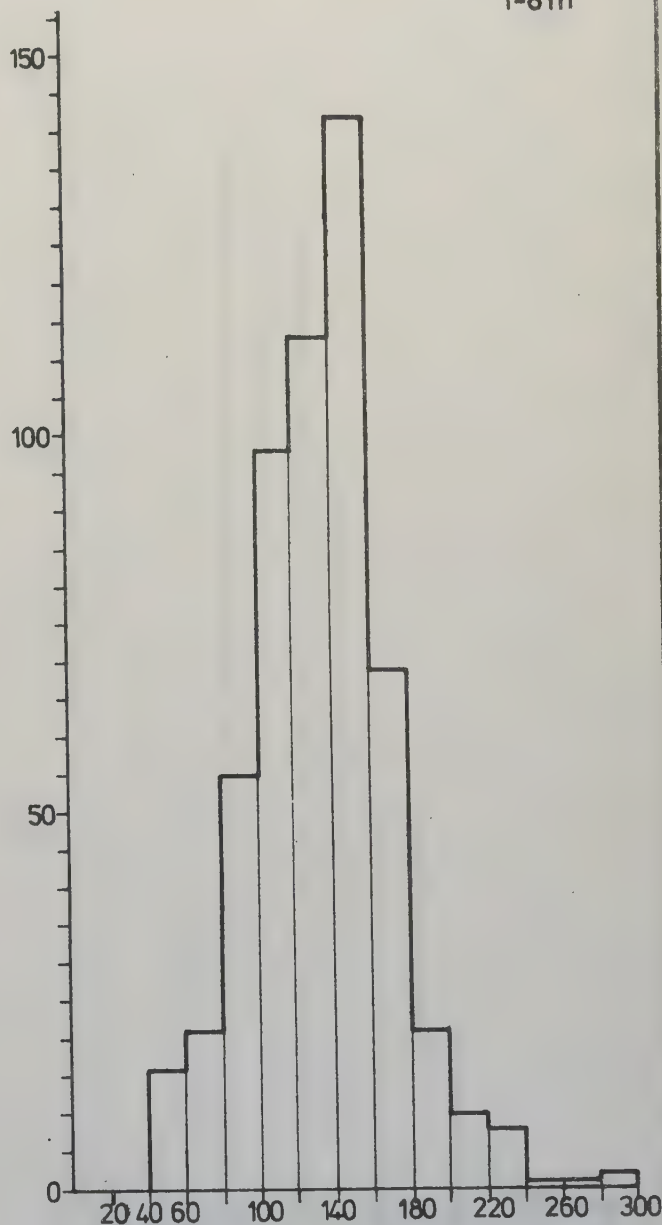
Anlage 40

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)



Ca^{2+} -Calcium

1-8 m



Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

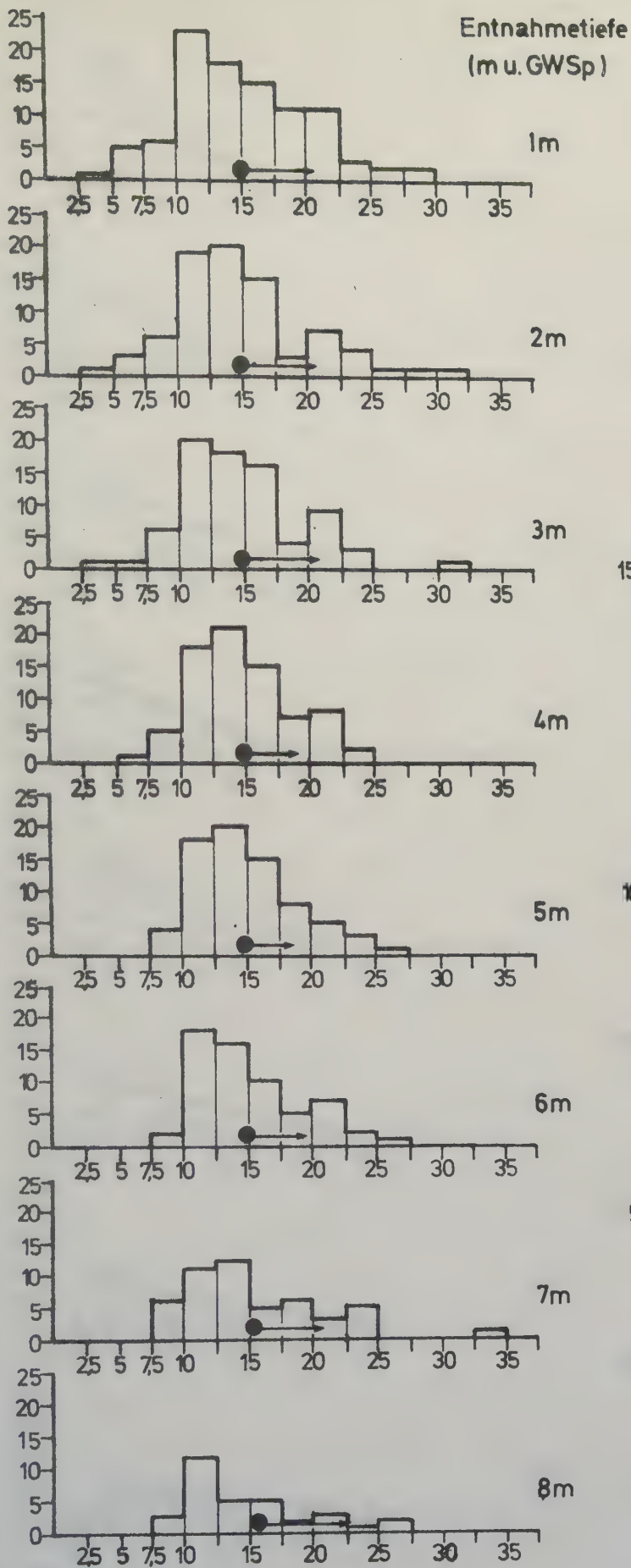
Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

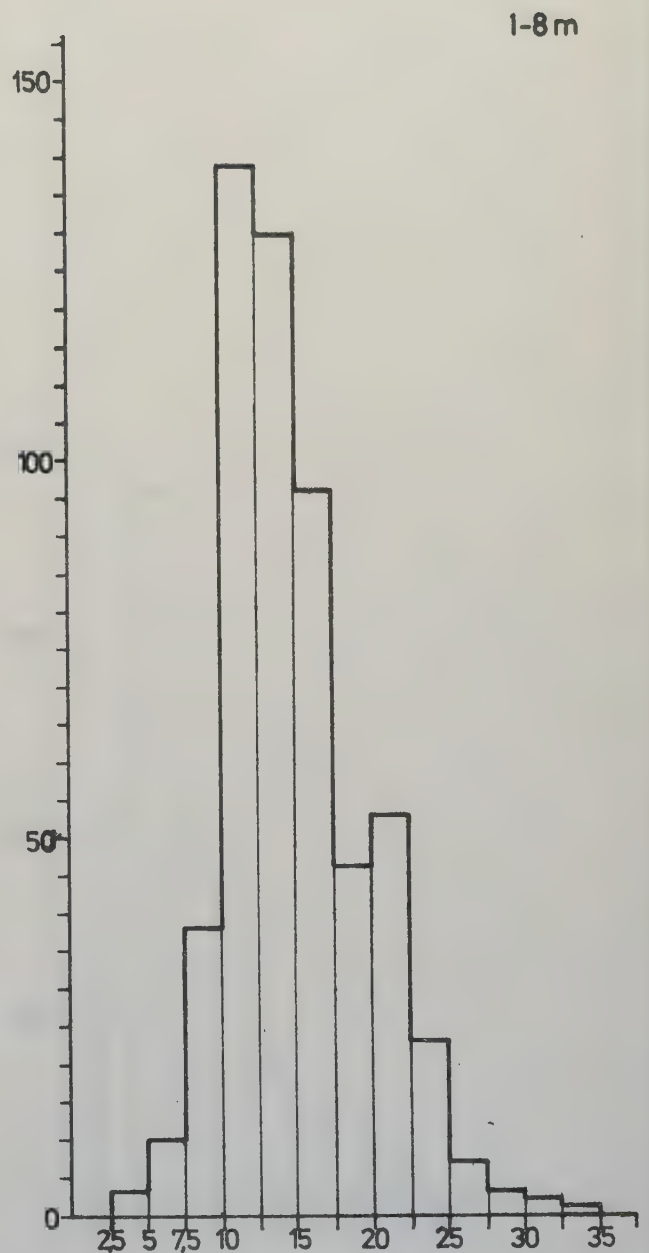
WW Mussum

1974/77

Anlage 41



Mg^{2+} -Magnesium

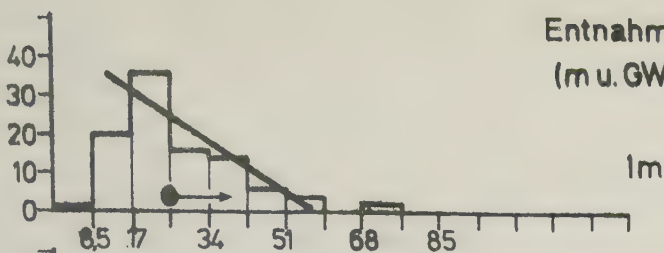


Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung
WW Mussum

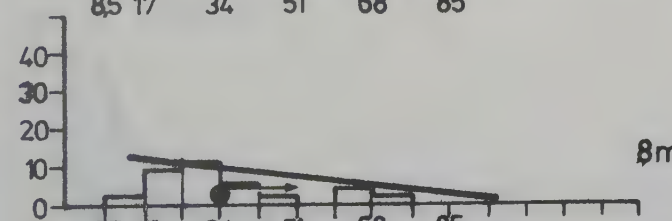
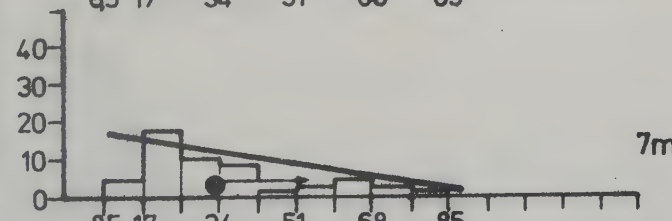
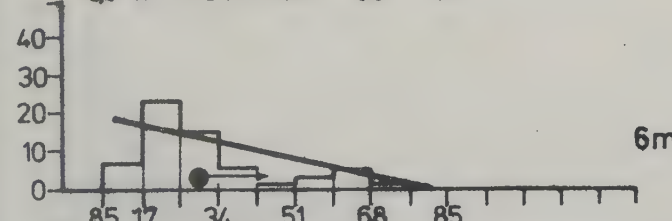
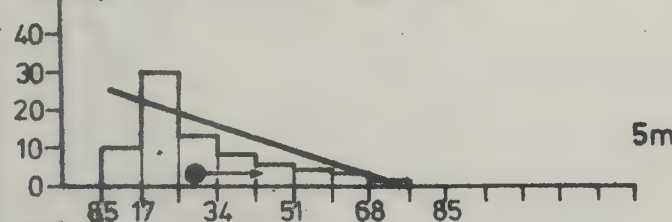
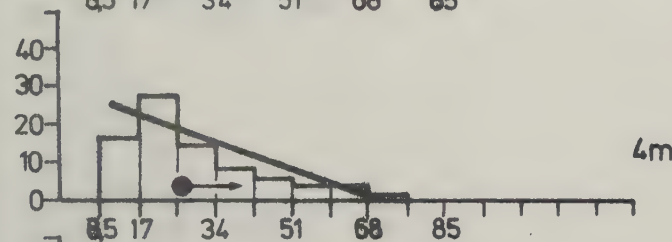
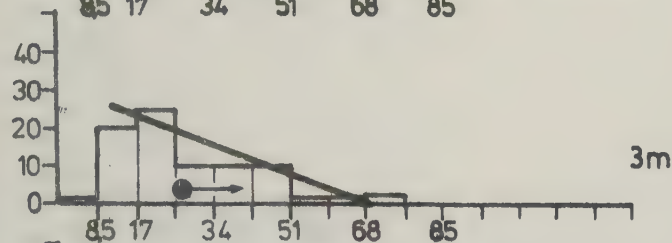
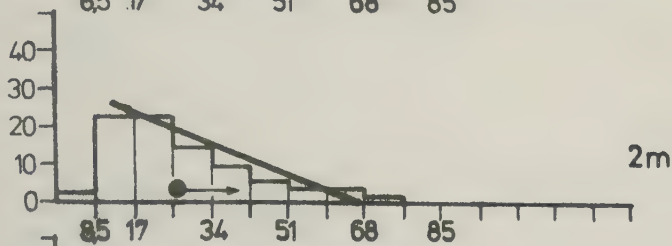
1974/77

Anlage 42

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)



Na⁺-Natrium



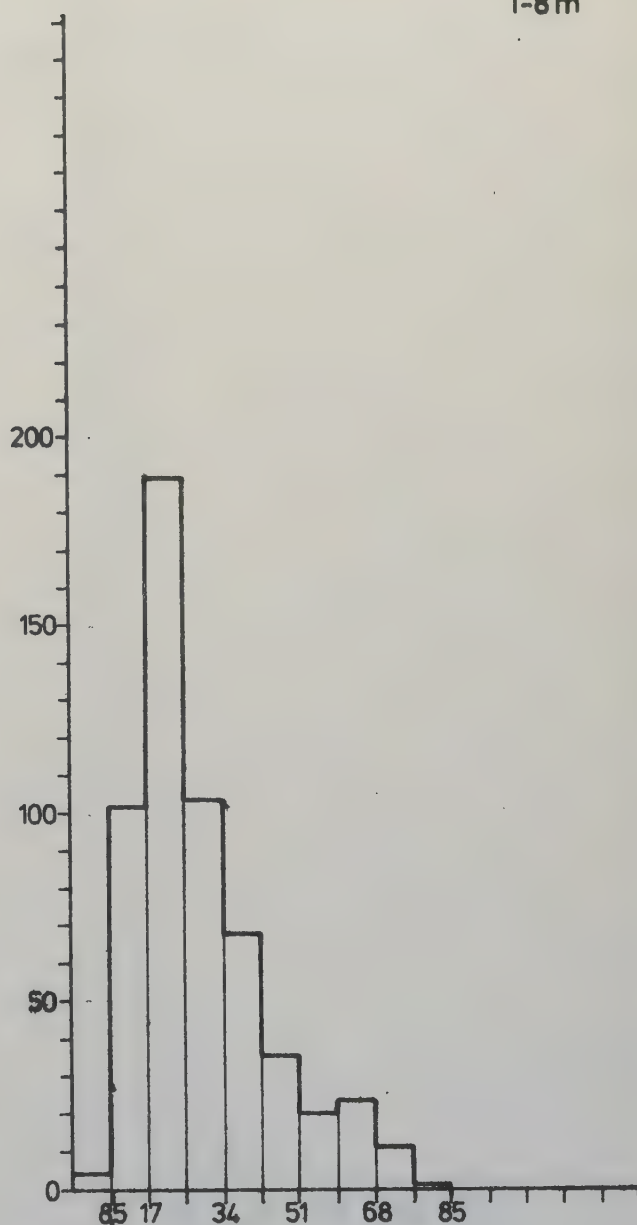
Häufigkeit

Mittelwert

Konzentration [mg/l]

Standardabweichung (+s)

1-8 m



Tiefenabhängige
Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

Anlage 43

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

1m

2m

3m

4m

5m

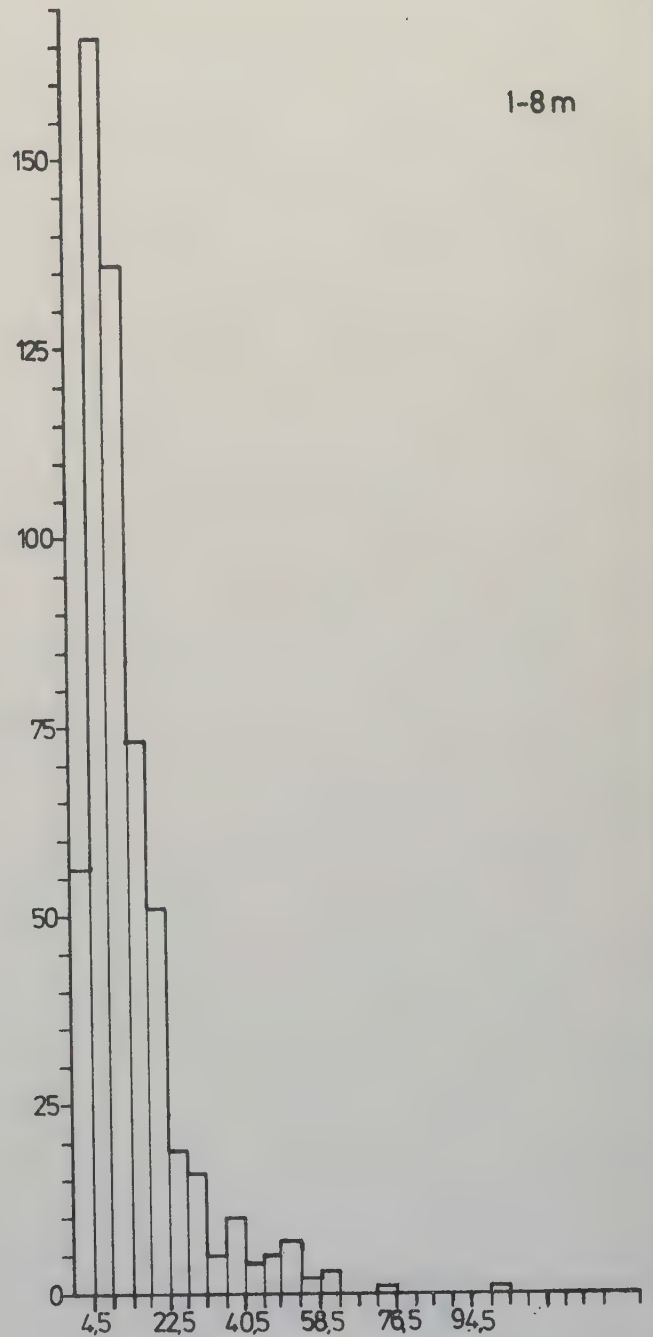
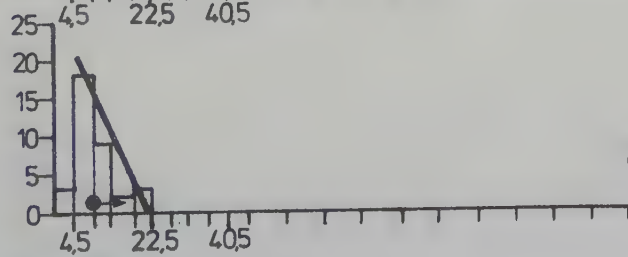
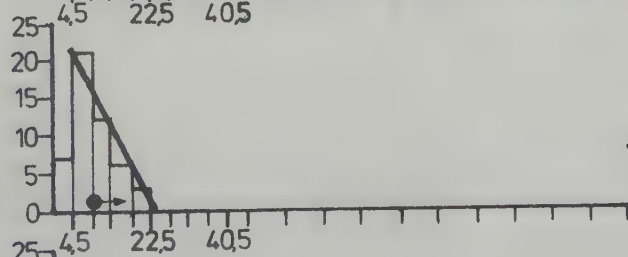
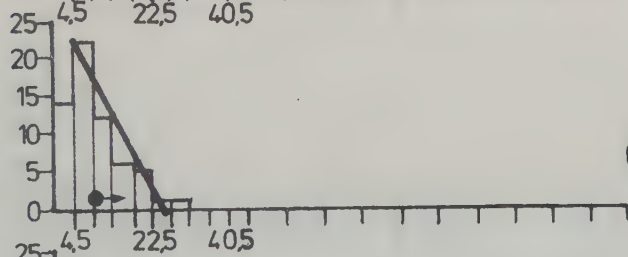
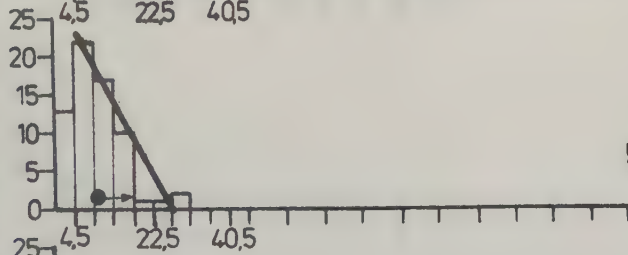
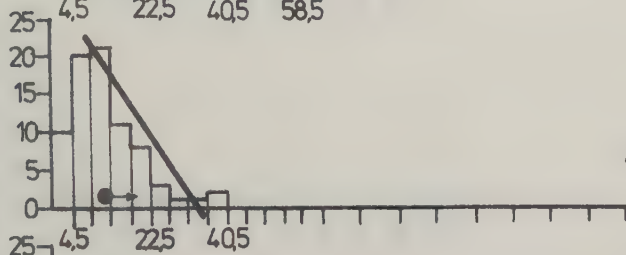
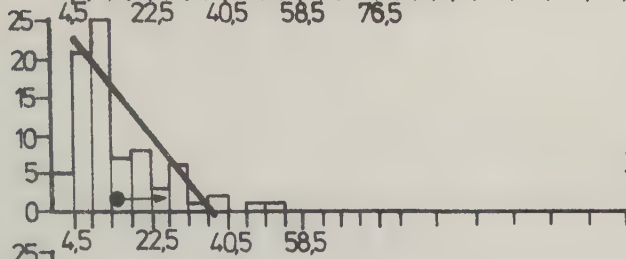
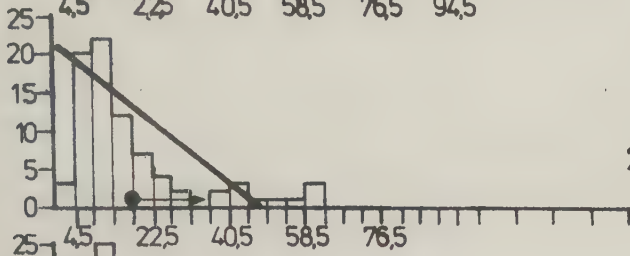
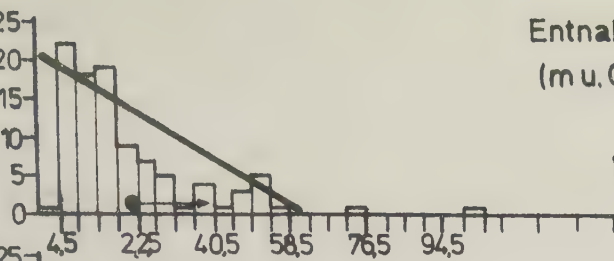
6m

7m

8m

K⁺-Kalium

1-8m



Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

Anlage 44

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

1m

2m

3m

4m

5m

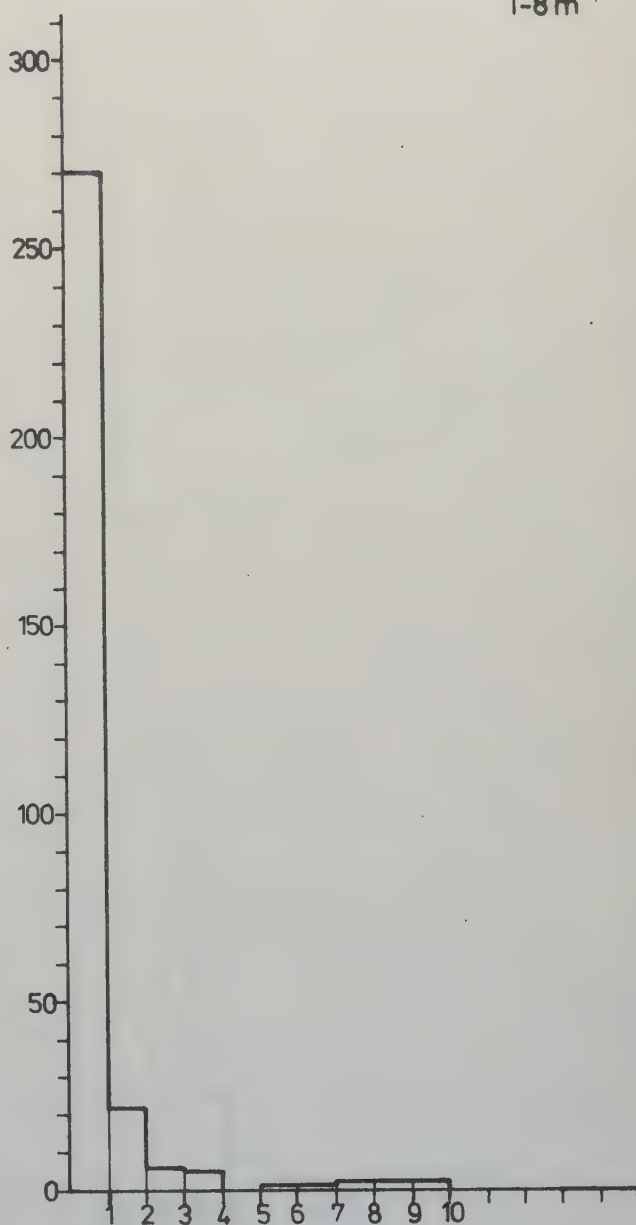
6m

7m

8m

Fe-Eisen(ges.)

1-8 m



Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

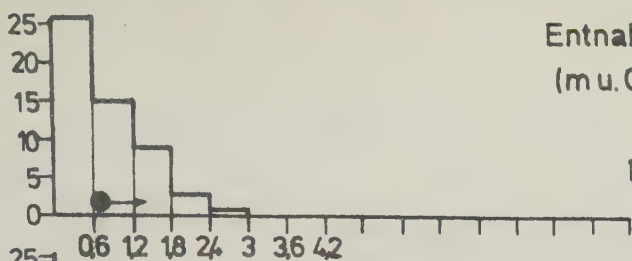
WW Mussum

1974/77

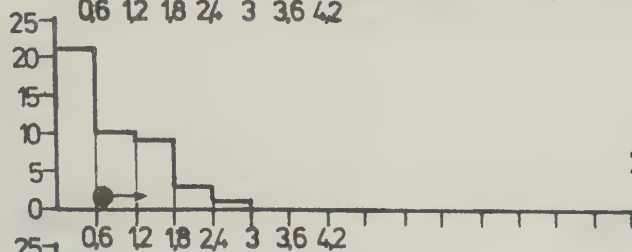
Anlage 45

Entnahmetiefe
(m u. GWSp)

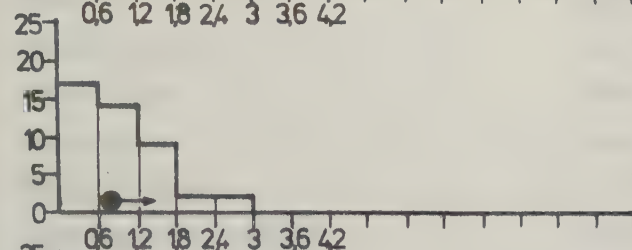
1m



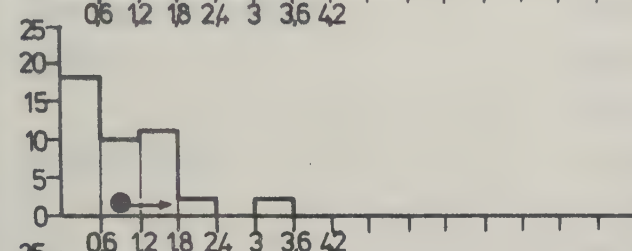
2m



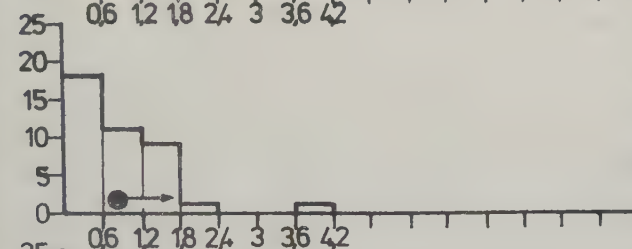
3m



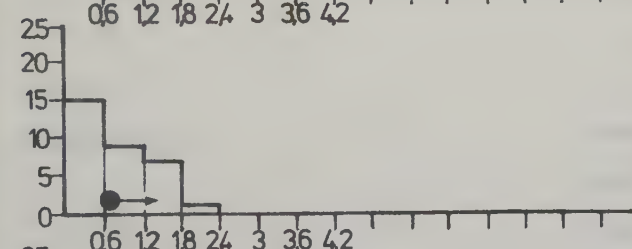
4m



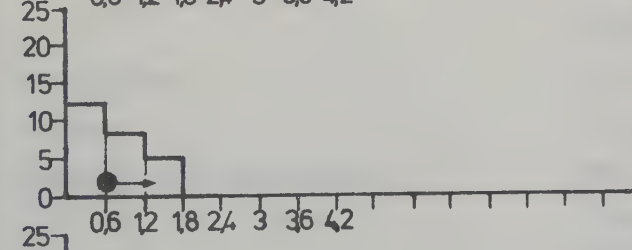
5m



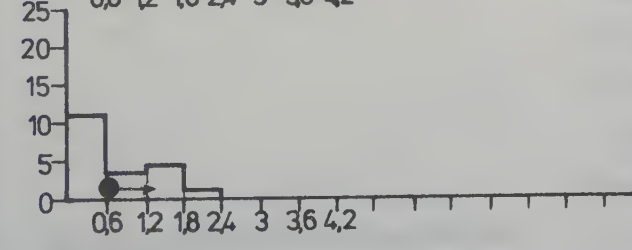
6m



7m

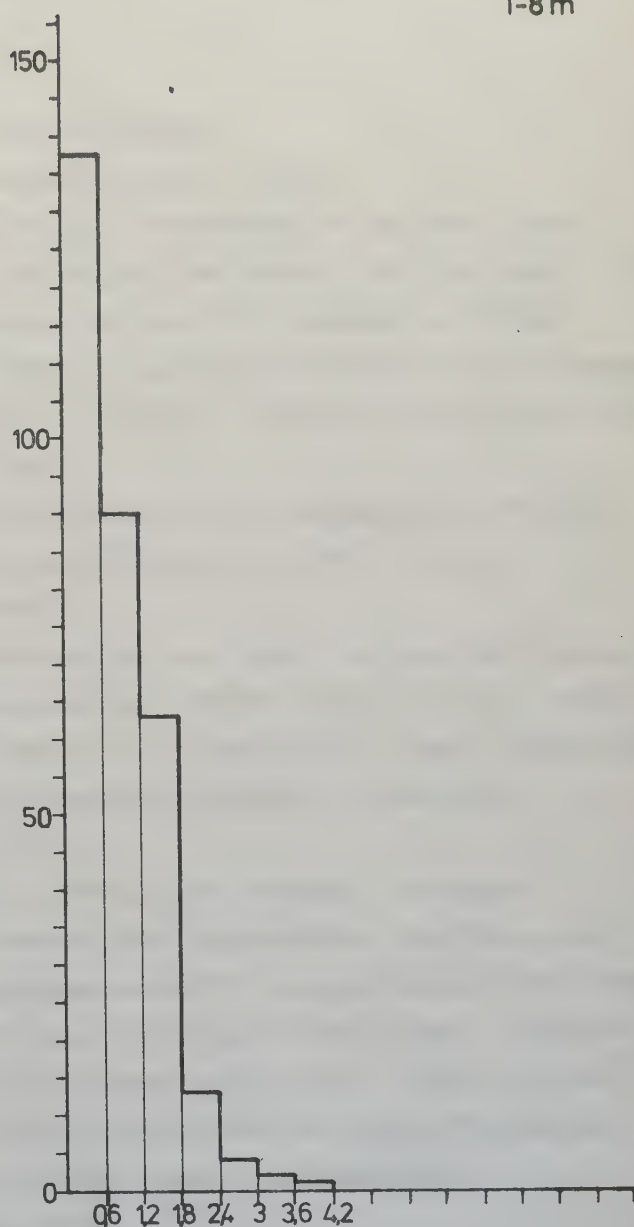


8m



Mn - Mangan (ges.)

1-8 m



Häufigkeit

Mittelwert

Standardabweichung (+s)

Konzentration [mg/l]

Tiefenabhängige

Häufigkeitsverteilung

WW Mussum

1974/77

Anlage 46

Lebenslauf und Bildungsgang
=====

Name	<u>Gerhard Erich Heinz Bundermann</u>
Geburtsdatum	6. Januar 1950
Geburtsort	4330 Mülheim an der Ruhr
Konfession	evangelisch
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Vater: Heinz Bundermann, Mutter: Anneliese, geb. Rating
Schulbildung	1. Volksschule am Muhrenkamp zu Mülheim / Ruhr, nur 1. Schuljahr von Ostern 1956 bis April 1957, 2. Volksschule an der Hölterstraße zu Mülheim an der Ruhr (Umschulung bedingt durch Wohnungs- wechsel), 2. bis 4. Schuljahr, April 1957 bis März 1960, 3. Besuch des Staatlichen Gymnasiums zu Mülheim an der Ruhr (Neusprachlicher Zweig).
Abitur	27. Mai 1968
Hochschule	Immatrikulation an der Ruhr - Universität Bochum zum Wintersemester 1968/69, Fachrichtung: Philo- logie (Romanistik, Geographie), nach 4 Semestern Studienfachwechsel, Hauptfach: Geologie.
Vordiplom	3. Juli 1973
Diplom	28. Oktober 1975, Fachrichtung: Geologie.
Beruflicher Werdegang	Ab 1. November 1975 Angestellter der "Deutschen Forschungsgemeinschaft", Untersuchungen zum Thema: Nitrat, Nitrit, Nitrosamine im Wasser. Ende des Dienstverhältnisses zum 30. Juni 1978. Seit dem 1. Juli 1978 Angestellter der Stadt Mönchenglad- bach, Abteilung Untere Wasserbehörde.
Tag der Promotions-Disputation	7. Februar 1979.

